

BEST AVAILABLE COPY

HM 5271 USA

MODULARIO
I.C.A. - 101



Mod. C.E. - 1-4-7

MINISTERO DELL'INDUSTRIA, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO
DIREZIONE GENERALE DELLA PRODUZIONE INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per INV. IND.

N. MI95 A 000318

*Si dichiara che l'unita copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito*

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

Roma 27 FEB. 1996

IL DIRETTORE DELLA DIVISIONE

for
D.ssa Maria Luisa FOCA

Maria Luisa Foca

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

AL MINISTERO DELL'INDUSTRIA DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO

MODULO A

UFFICIO CENTRALE BREVETTI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE, DEPOSITO RISERVE, ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

marca
da
bollo

A. RICHIEDENTE (I)

N.G.

1) Denominazione **HIMONT INCORPORATED**
Residenza **Wilmington, Delaware, U.S.A.** codice

2) Denominazione
Residenza codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.C.B.

cognome nome **Gaverini Gaetano** cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza **Himont Italia S.r.l.**

via **Rosellini** n. **19** città **Milano** cap **20124** (prov) **MI**

C. DOMICILIO ELETTIVO DESTINATARIO

via n. città cap (prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/sci)

gruppo/sottogruppo

"CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE".

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO: SI ☐ NO ☒

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) 3)

2) 4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegata
S/R

1) 2)

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA COLTURE DI MICRORGANISMI, denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI



DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

- Doc. 1) ☒ PROV n. pag. **43** riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)
- Doc. 2) ☒ PROV n. tav. disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)
- Doc. 3) ☒ RIS lettera d'incarico,
~~questo documento non è necessario~~
- Doc. 4) ☒ RIS designazione inventore
- Doc. 5) ☐ RIS documenti di priorità con traduzione in italiano
- Doc. 6) ☐ RIS autorizzazione o atto di cessione
- Doc. 7) ☐ nominativo completo del richiedente

8) attestati di versamento, totale lire **7.565.000,=** obbligatorio

9) marche da bollo per attestato di brevetto di lire obbligatorio

COMPILATO IL **21/02/1995**

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE (I)

CONTINUA SI/NO ☐

Gaetano Gaverini

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO ☒ SI

UFFICIO PROVINCIALE IND. COMM. ART. DI

Milano

MI 95/A 000318

codice **15**

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

novantacinque

ventuno

febbraio

L'anno millenovecento , il giorno , del mese di

il(i) richiedente(i) sopraindicato(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda, corredata di n. **90** fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

IL DEPOSITANTE

timbro
d'ufficio

L'UFFICIALE ROGANTE

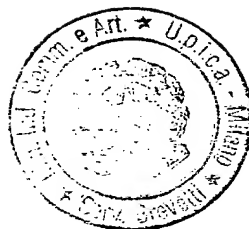
BEST AVAILABLE COPY

CORTONESI MAURIZIO

COPIA AUTENTICA

p. il Direttore
(Pier Daniele Melegari)

Dain
Dott. E. Faini



NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

D. TITOLO

" CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE".

L. RIASSUNTO

Catalizzatori comprendenti il prodotto di reazione tra:

- a) un composto Al-alchilico;
- b) un composto elettron-donatore scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una particolare struttura ciclica o policiclica contenente due o tre insaturazioni;
- c) un componente catalitico solido comprendente un alogenuro di magnesio in forma attiva, un composto di titanio e un composto elettron-donatore.

M. DISEGNO



Descrizione dell'invenzione industriale avente per titolo:

"CATALIZZATORI PER LA POLIMERIZZAZIONE DELLE OLEFINE".

a nome HIMONT INCORPORATED di nazionalità americana, con sede in 2801 Centerville Road - New Castle County - Delaware, U.S.A.

* * * * *

La presente invenzione riguarda catalizzatori comprendenti particolari 1,3-dieteri come elettron-donatori esterni.

Nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 362705 si descrivono catalizzatori comprendenti il prodotto di reazione tra un composto Al-alchilico, un elettron-donatore esterno scelto tra eteri contenenti due o più gruppi eterici e capaci di complessarsi con il cloruro di magnesio anidro, in condizioni standard, in quantità inferiori a 60 mmoli per 100 g di cloruro di magnesio, e un componente catalitico solido comprendente un composto di titanio e un elettron-donatore interno supportati su un dialogenuro di magnesio in forma attiva.

Tali catalizzatori possiedono una elevata attività e stereospecificità nella polimerizzazione delle olefine. Si è ora trovato che le prestazioni dei suddetti catalizzatori risultano migliorate quanto l'elettron-donatore esterno venga scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una particolare struttura ciclica contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopolienica).

Infatti grazie all'uso dei suddetti 1,3-dieteri con

GA

struttura ciclopolienica, che costituiscono una classe non descritta nella domanda di brevetto europeo pubblicata n. 362705, si ottengono, nella polimerizzazione delle olefine, bilanci di attività e stereospecificità molto elevati e irraggiungibili con gli eteri noti nell'arte.

Un oggetto della presente invenzione è quindi costituito da catalizzatori comprendenti il prodotto di reazione tra:

- a) un composto Al-alchilico;
- b) un composto elettron-donatore scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una struttura ciclica o policiclica costituita da 5, 6 o 7 atomi di carbonio o da 5-n o 6-n' atomi di carbonio e rispettivamente, n atomi di azoto e n' eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O, S e Si, dove n è 1 o 2 e n' è 1, 2 o 3, detta struttura contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopolienica) ed essendo eventualmente condensata con altre strutture cicliche, o sostituita con uno o più sostituenti scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; arilalchilici; alchilarilici e alogeni, o essendo condensata con altre strutture cicliche e sostituita con uno o più dei suddetti sostituenti che possono anche essere legati alle strutture cicliche condensate; uno o più dei suddetti radicali alchilici, cicloalchilici, arilici,

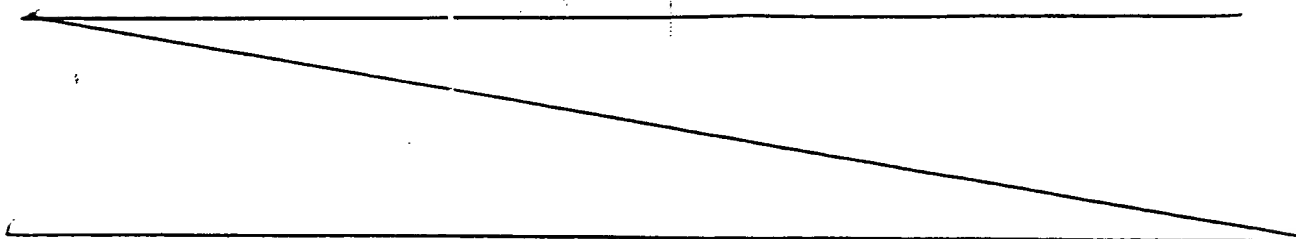
CF

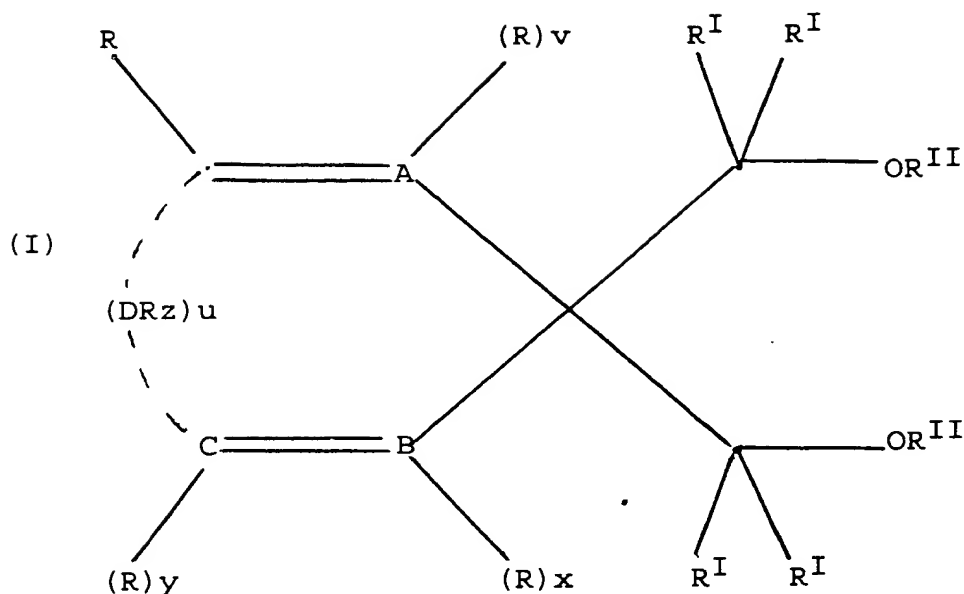
- arilalchilici o alchilarilici e le strutture cicliche condensate eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi;
- c) un componente catalitico solido comprendente un alogenuro di magnesio in forma attiva e, supportati sullo stesso, un composto di titanio contenente almeno un legame Ti-alogeno ed un composto elettron-donatore.

I suddetti sostituenti negli 1,3-dieteri b) sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; arilalchilici e alchilarilici C_7-C_{20} ; Cl e F.

Gli eteroatomi eventualmente presenti nei radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, arilalchilici, alchilarilici e/o nelle strutture cicliche condensate facenti parte degli 1,3-dieteri b) sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di N; O; S; P; Si e alogeni, in particolare Cl e F.

Nell'ambito dei suddetti 1,3-dieteri con struttura ciclopoliénica sono particolarmente preferiti i composti di formula:





dove A , B , C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N , O e S ; v , x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2;

a condizione che quando $u=0$:

- i) A , B e C sono atomi di carbonio e v , x e y sono uguali a 1; oppure
- ii) A è un atomo di azoto, B e C sono atomi di carbonio, v è uguale a 0 e x e y sono uguali a 1; oppure
- iii) A e B sono atomi di azoto, C è un atomo di carbonio, v e x sono uguali a 0 e y è uguale a 1; oppure
- iv) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, v e x sono uguali a 1 e y è uguale a 0;

quando $u=1$:

- 1) A , B , C e D sono atomi di carbonio, v , x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 2; oppure
- 2) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, D è



GA

un atomo di ossigeno, v e x sono uguali a 1, y e z sono uguali a 0; oppure

- 3) A , B e C sono atomi di carbonio, D è un atomo di ossigeno, azoto, zolfo o silicio, v , x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 0 quando D è un atomo di ossigeno o zolfo, uguale a 1 quando D è un atomo di azoto e uguale a 2 quando D è un atomo di silicio;

quando $u = 2$

A , B e C sono atomi di carbonio, D rappresenta due atomi di carbonio legati tra loro da un singolo o doppio legame, v , x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 1 quando la coppia di atomi di carbonio D è legata da un doppio legame e uguale a 2 quando la stessa è legata da un legame singolo;

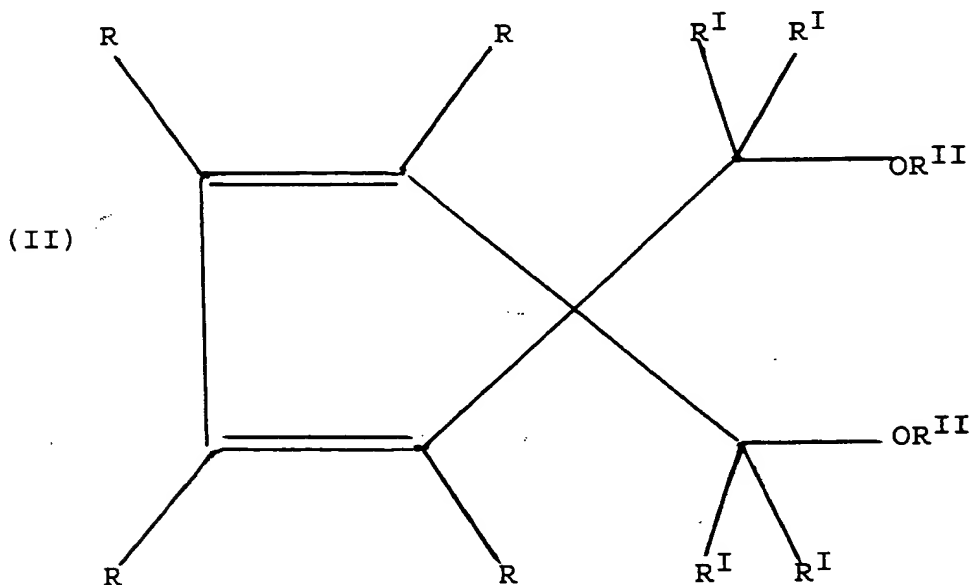
i radicali R e R^I uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni, preferibilmente Cl e F ; radicali alchilici, lineari o ramificati C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} ; i radicali R^{II} , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} , e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali R^{III} scelti nel gruppo consistente di alogeni, preferibilmente Cl

Gf

e F; radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; arilalchilici e alchilarilici C_7-C_{20} ; detti radicali da R a R^{III} eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

Gli eteroatomi eventualmente presenti nei radicali da R a R^{III} sono preferibilmente scelti nel gruppo consistente di N; O; S; P; Si e alogeni, in particolare Cl e F.

Una classe più ristretta dei composti di formula (I) è costituita dai composti di formula:



dove i radicali da R a R^{II} hanno il significato precedentemente definito per la formula (I), compresi i casi preferiti.

In particolare due o più dei radicali R possono essere legati tra di loro a formare una o più strutture cicliche condensate, preferibilmente benzeniche, eventualmente sostituite da radicali R^{III} .

Esempi specifici di composti compresi nella formula (II)

sono:

1,1-bis(metossimetil)-ciclopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrametilcilopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafenilcilopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafluorociclopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)-3,4-diciclopentilcilopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil) indene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3-dimetilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4,5,6,7 tetraidroindene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrafluoroindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-3,6-dimetilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4-fenilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4-fenil-2-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4-cicloesilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-(3,3',3"-trifluoropropil) indene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-trimetilsililindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-trifluorometilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetil-4,5,6,7-tetraidroindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-ciclopentilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-isopropilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-cicloesilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-t-butilindene;

1,1-bis(metossimetil)-7-t.butil-2-metilindene;
1,1-bis(metossimetil)-7-fenilindene;
1,1-bis(metossimetil)-2-fenilindene;
1,1-bis(metossimetil)-1-H-benz[e]indene;
1,1-bis(metossimetil)-1-H-2-metilbenz[e]indene;
9,9-bis(metossimetil)fluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,4,5,6,7-esafuorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3-benzofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diisopropilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,8-diclorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diciclopentilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,8-difluorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4-tetraidrofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-ottaidrofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-4-t.butilfluorene;
1,1-bis(1'-butossietil)-ciclopentadiene;
1,1-bis(1'-isopropossi-n-propil)ciclopentadiene;
1-metossimetil-1-(1'-metossietil)-2,3,4,5-tetrametilciclopentadiene;
1,1-bis(α -metossilbenzil)indene;
1,1-bis(fenossimetil)indene;
1,1-bis(1'-metossietil)-5,6-dicloroindene;
1,1-bis(fenossimetil)-3,6-dicicloesilindene;



5,5-bis(metossimetil)-10,11-diidro-5H-dibenzo[a,d]cicloeptene;
 5,5-bis(metossimetil)-5-H-dibenzo[a,d]cicloeptene;
 9,9-bis(metossimetil)xantene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilxantene;
 9,9-bis(1'metossiisobutil)tioxantene;
 4,4-bis(metossimetil)-1,4-pirano;
 9,9-bis(metossimetil)-N-t-butil-9,10-diidroacridina;
 4,4-bis(metossimetil)-1,4-cromene;
 4,4-bis(metossimetil)-1,2,4-ossazina;
 1,1-bis(metossimetil)benzo-2,3,1-ossazina;
 5,5-bis(metossimetil)-1,5-pirindina;
 5,5-bis(metossimetil)-6,7-dimetil-1,5-pirindina;
 2,2-bis(metossimetil)-3,4,5-trifluoroisopirrolo;
 4,4-bis(1'metossietil)benzo-N-fenil-1,4-diidropiridina.

Gli 1,3-dieteri con struttura ciclopoliénica impiegati nei catalizzatori della presente invenzione possono essere preparati sintetizzando dapprima il ciclopoliéndimetilolo, per reazione del ciclopoliene desiderato con paraformaldeide in presenza di sodio alcolato (come descritto da B. WESSLEN, ACTA CHEM. SCAND. 21 (1967) 718-20) e successivamente trasformando il dimetilol derivato nel corrispondente dietere mediante alchilazione, cicloalchilazione o arilazione secondo tecniche note, per esempio per reazione del dimetilol derivato con un alogenuro di alchile, cicloalchile o arile, in presenza di una base forte, come NaH in un opportuno solvente, come

GF

tetraidrofurano.

Il composto elettron-donatore presente nel componente catalitico solido c) può essere scelto tra le basi di Lewis contenenti uno o più gruppi elettronegativi in cui gli atomi elettron-donatori siano scelti nel gruppo consistente di N, O, S, P, As o Sn. Esempi dei suddetti composti elettron-donatori sono ampiamente descritti nell'arte. In particolare è possibile impiegare i composti elettron-donatori che siano estraibili dal componente catalitico c) per almeno il 70% in moli con Al-trietile, l'area superficiale (B.E.T.) del prodotto solido dell'estrazione essendo di almeno 20 m²/g ed in genere compresa tra 100 e 300 m²/g.

I suddetti composti elettron-donatori sono descritti nell'USP 4.522.930 e comprendono eteri, chetoni, lattoni, composti contenenti atomi di N, P e/o S e particolari tipi di esteri.

Oltre agli esteri dell'USP No. 4.522.930, sono utilizzabili anche le classi di esteri descritte nel brevetto europeo No. 045977.

Particolarmente adatti sono risultati gli esteri dell'acido ftalico quali il diisobutil, diottil e difenilftalato, il benzil-butylftalato; gli esteri dell'acido malonico quali il diisobutil e dietilmalonato; gli alchil e arilpivalati; gli alchil, cicloalchil ed aril maleati; i carbonati alchilici ed arilici come diisobutil carbonato, etil-fenilcarbonato e

ITALIA s.r.l. *Q*

difenilcarbonato; gli esteri dell'acido succinico quali il mono e il dietil succinato. Gli esteri dell'acido ftalico sono preferiti.

E' anche possibile impiegare, per il componente catalitico c), i composti elettron-donatori descritti nella domanda di brevetto europeo pubblicata No. 361494.

Tali composti sono scelti tra gli eteri che contengono due o più gruppi eteri e che, in condizioni standard, si complessano con cloruro di magnesio anidro per meno di 60 mmoli per g di cloruro e con $TiCl_4$ non danno luogo a reazioni di sostituzione o reagiscono in tal senso solo in misura inferiore al 50% in moli.

I test che permettono di verificare i suddetti criteri di reattività vengono qui di seguito riportati.

Test di complessazione degli eteri con $MgCl_2$

In un pallone di vetro da 100 ml dotato di agitatore meccanico a pale fisse si introducono in atmosfera di azoto nell'ordine:

- 70 ml di n-eptano anidro
- 12 mmoli di $MgCl_2$ anidro ed attivato come descritto in seguito
- 2 mmoli di etere.

Si lascia reagire a 60°C per 4 ore (velocità di agitazione 400 giri al minuto). Si filtra e si lava a temperatura ambiente con 100 ml di n-eptano indi si secca alla pompa meccanica. Il



GA

solido viene caratterizzato dopo trattamento con 100 ml di etanolo mediante analisi gascromatografica quantitativa per l'analisi della quantità di etere fissatasi.

Test di reattività con TiCl_4

In un provettino da 25 ml dotato di agitatore magnetico in atmosfera di azoto si introducono nell'ordine:

- 10 ml di n-eptano anidro
- 5 mmoli di TiCl_4
- 1 mmole di donore

Si lascia reagire a 70°C per 30 minuti dopo di che si raffredda a 25°C e si decompone con 90 ml di etanolo.

Le soluzioni ottenute vengono analizzate per via gascromatografica utilizzando il metodo dello standard interno con un gascromatografo Carlo Erba HRGC 5300 Mega Series con colonna capillare Chrompack CP-SIL 5 CB di 25 metri.

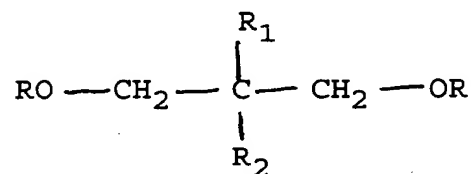
Il cloruro di magnesio utilizzato nel test di complessazione con gli eteri viene preparato come segue.

In una giara di un mulino vibrante (Vibratom della Siebtechnik) avente la capacità di 1 litro contenente 1,8 kg di sfere di acciaio del diametro di 16 mm si introducono in atmosfera di azoto 50 g di MgCl_2 anidro e 6,8 ml di 1,2 dicloroetano (DCE). Si macina a temperatura ambiente per 96 ore, dopo di che il solido recuperato viene tenuto in vuoto alla pompa meccanica per 16 ore a 50°C .

Caratterizzazione del solido

- CA
- Ampiezza a metà altezza della riflessione D110 = 1,15 cm.
 - Presenza di un alone con il massimo di intensità a $2\theta = 32,1^\circ$
 - Area superficiale (B.E.T.) = 125 m²/g
 - DCE residuo = 2,5% in peso.

Esempi di eteri rispondenti ai requisiti sopra indicati sono 1,3-dieteri di formula:



in cui R, R₁ e R₂, uguali o differenti, sono radicali alchilici lineari o ramificati, cicloalifatici, arilici, alchilarilici o aralchilici con 1-18 atomi di carbonio, ed R₁ o R₂ possono anche essere un atomo di idrogeno.

In particolare R è un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio e più particolarmente è un metile; inoltre quando R₁ è metile, etile, propile o isopropile, R₂ può essere etile, propile, isopropile, butile, isobutile, t-butile, 2-etilesile, ciclopentile, cicloesile, metilcicloesile, fenile o benzile; quando R₁ è idrogeno R₂ può essere etile, butile, sec.butile, t-butile, 2-etilesile, cicloesiletile, difenilmetile, p-clorofenile, 1-naftile, 1-decaidronaftile; R₁ e R₂ possono inoltre essere uguali ed essere etile, propile, isopropile, butile, isobutile, t-butile, neopentile, fenile, benzile, cicloesile, ciclopentile.

Esempi specifici di eteri vantaggiosamente impiegabili sono:

G

2-(2-etilesil)1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-1,3-dimetossipropano, 2-butil-1,3-dimetossipropano, 2-sec-butil-1,3-dimetossipropano, 2-cicloesil-1,3-dimetossipropano, 2-fenil-1,3-dimetossipropano, 2-t-butil-1,3-dimetossipropano, 2-cumil-1,3-dimetossipropano, 2-(2-feniletil)-1,3-dimetossipropano, 2-(2-cicloesiletel)-1,3-dimetossipropano, 2-(p-clorofenil)-1,3-dimetossipropano, 2-(difenilmetil)-1,3-dimetossipropano, 2(1-naftil)-1,3-dimetossipropano, 2(p-fluorofenil)-1,3-dimetossipropano, 2(1-decaidronaftil)-1,3-dimetossipropano, 2(p-t-butilfenil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-dicicloesil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dietil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dipropil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dibutil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dietil-1,3-dietossipropano, 2,2-diciclopentil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dipropil-1,3-dietossipropano, 2,2-dibutil-1,3-dietossipropano, 2-metil-2-etil-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-propil-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-benzil-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-fenil-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-cicloesil-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-metilcloesil-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis(p-clorofenil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis(2-feniletel)-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis(2-cicloesiletel)-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-isobutil-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-(2-etilesil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-di(2-etilesil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis(p-metilfenil)-1,3-dimetossipropano, 2-metil-2-isopropil-1,3-dimetossipropano,

CH
ITALIA S.R.L.

2,2-disobutil-1,3-dimetossipropano, 2,2-difenil-1,3-dimetossipropano, 2,2-dibenzil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-ciclopentil-1,3-dimetossipropano, 2,2-bis(cicloesilmetil)-1,3-dimetossipropano, 2,2-disobutil-1,3-dimetossipropano, 2,2-diisobutil-1,3-dibutossipropano, 2-isobutil-2-isopropil-1,3-dimetossipropano, 2,2-di-sec-butil-1,3-dimetossipropano, 2,2-di-tertbutil-1,3-dimetossipropano, 2,2-di-neopentil-1,3-dimetossipropano, 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano, 2-fenil-2-benzil-1,3-dimetossipropano, 2-cicloesil-2-cicloesilmetil-1,3-dimetossipropano.

Tuttavia i composti elettron-donatori presenti nel componente catalitico solido c) sono preferibilmente scelti tra gli 1,3-dieteri b), con la condizione particolarmente preferita che gli atomi di carbonio in posizioni 1 e 3 siano secondari.

E' inoltre preferibile che nei dieteri di formula (I), quando presenti nel componente catalitico solido c), entrambi i radicali R^{II} siano metili.

La preparazione del componente catalitico solido c) viene effettuata secondo vari metodi.

Ad esempio l'alogenuro di magnesio (impiegato allo stato anidro, contenente meno dell'1% di acqua), il composto di titanio ed il composto elettron-donatore vengono macinati insieme in condizioni in cui si ha attivazione dell'alogenuro di magnesio; il prodotto macinato viene poi fatto reagire una o più volte con $TiCl_4$ in eccesso, eventualmente in presenza di



GA

elettron-donatore, a temperatura tra 80 e 135°C e poi ripetutamente lavato con un idrocarburo (per esempio esano) fino alla scomparsa degli ioni cloro.

Secondo un altro metodo l'alogenuro di magnesio anidro viene preattivato secondo metodi noti e poi fatto reagire con un eccesso di TiCl_4 contenente il composto elettron-donatore ed eventualmente un solvente idrocarburico alifatico, cicloalifatico, aromatico o clorurato (ad esempio: esano, eptano, cicloesano toluene, etilbenzene, clorobenzene, dicloroetano). Si opera anche in questo caso a temperatura tra 80 e 135°C. La reazione con TiCl_4 , in presenza od assenza di elettron-donatore, viene eventualmente ripetuta ed il solido viene poi lavato con esano per eliminare il TiCl_4 non reagito.

Secondo un altro metodo un addotto $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ (in particolare sotto forma di particelle sferoidali) in cui n è in genere compreso tra 1 e 3 ed ROH è un alcole, per esempio etanolo, butanolo, isobutanolo, viene fatto reagire con un eccesso di TiCl_4 contenente il composto elettron-donatore ed eventualmente un solvente idrocarburico dei tipi suddetti. La temperatura di reazione è inizialmente di 0-25°C e viene successivamente aumentata a 80 - 130°C. Dopo reazione, il solido viene fatto reagire ancora una volta con TiCl_4 , in presenza o in assenza di elettron-donatore, e viene poi separato e lavato con un idrocarburo fino alla scomparsa degli ioni cloro.

Q

Secondo un ulteriore metodo, alcolati o cloroalcolati di magnesio (i cloroalcolati preparati, in particolare, secondo il brevetto U.S.A. No. 4,220,554) vengono fatti reagire con TiCl_4 in eccesso contenente il composto elettron-donatore operando nelle condizioni di reazione sopra descritte.

Secondo un altro metodo, complessi di alogenuri di magnesio con alcolati di titanio (il complesso $\text{MgCl}_2 \cdot 2 \text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ è un esempio rappresentativo) vengono fatti reagire, in soluzione idrocarburica, con TiCl_4 in eccesso contenente il composto elettron-donatore; il prodotto solido che si separa viene ulteriormente fatto reagire con un eccesso di TiCl_4 , in presenza o in assenza di elettron-donatore, e poi separato e lavato con esano. La reazione con TiCl_4 viene condotta a temperatura tra 80 e 130°C.

Secondo una variante, il complesso tra MgCl_2 e l'alcolato di titanio viene fatto reagire in soluzione idrocarburica con un idropolisilossano; il prodotto solido che si separa viene fatto reagire a 50°C con tetracloruro di silicio contenente il composto elettron-donatore; il solido viene poi fatto reagire con TiCl_4 in eccesso, in presenza o in assenza di elettron-donatore operando a 80-130°C.

Indipendentemente dallo specifico metodo di preparazione è preferibile, dopo l'ultima reazione con TiCl_4 in presenza di elettron-donatore, separare il solido ottenuto (per esempio per filtrazione) e farlo reagire con un eccesso di TiCl_4 a

Gf

temperatura tra 80 e 130°C, prima dei lavaggi con il solvente idrocarburico.

Il rapporto molare $MgCl_2$ /elettron-donatore impiegato nelle reazioni sopra indicate è in genere compreso tra 4:1 e 12:1.

Il composto elettron-donatore si fissa sull'alogenuro di magnesio in quantità compresa in genere tra 1 e 20% molare.

Nel componente catalitico solido c) il rapporto Mg/Ti è in genere compreso tra 30:1 e 4:1.

I composti di titanio utilizzabili per la preparazione del componente catalitico c) sono gli alogenuri e gli alogeno alcolati. Il tetracloruro di titanio è il composto preferito. Risultati soddisfacenti si possono anche ottenere con i trialogenuri, in particolare $TiCl_3$ HR, $TiCl_3$ ARA, e con gli alogeno alcolati, quali $TiCl_3$ OR, in cui R è ad esempio un radicale fenilico.

Le reazioni sopra indicate portano alla formazione di alogenuro di magnesio in forma attiva. Oltre a queste reazioni sono ben note in letteratura altre reazioni che portano alla formazione di alogenuro di magnesio in forma attiva a partire da composti di magnesio differenti dagli alogenuri.

La forma attiva degli alogenuri di magnesio presenti nei componenti catalitici dell'invenzione è riconoscibile dal fatto che nello spettro ai raggi X del componente catalitico non è più presente la riflessione di maggior intensità che compare nello spettro degli alogenuri di magnesio non attivati (aventi

Gf

area superficiale inferiore a $3 \text{ m}^2/\text{g}$), ma al suo posto compare un alone con il massimo di intensità spostato rispetto alla posizione della riflessione di maggiore intensità, oppure dal fatto che la riflessione di maggiore intensità presenta un'ampiezza a mezza altezza di almeno il 30% superiore a quella della corrispondente riflessione dell'alogenuro di Mg non attivato. Le forme più attive sono quelle in cui nello spettro ai raggi X del componente catalitico compare l'alone.

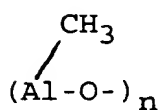
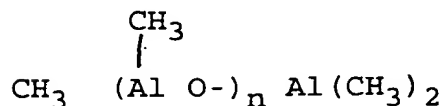
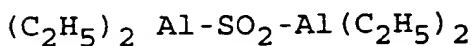
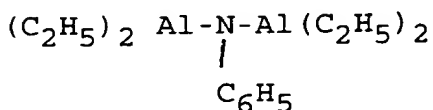
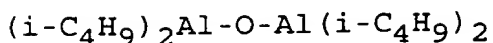
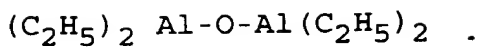
Tra gli alogenuri di magnesio, il cloruro è il composto preferito. Nel caso delle forme più attive del cloruro di magnesio l'alone compare al posto della riflessione che nello spettro del cloruro di magnesio non attivo si presenta alla distanza interplanare di $2,56 \text{ \AA}$.

Il componente catalitico solido c) forma, per reazione con composti Al-alchilici a), catalizzatori utilizzabili nella polimerizzazione di olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$, in cui R è idrogeno od un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio od un radicale arilico, o di miscele di dette olefine tra di loro e/o con diolefine.

I composti Al-alchilici comprendono Al-trialchili quali Al-trietile, Al-triisobutile, Al-tri-n-butile, Al-triottile. Sono utilizzabili anche composti Al-alchilici lineari o ciclici contenenti due o più atomi di Al legati tra di loro per mezzo di atomi di O, N o S.

Esempi di questi composti sono:





in cui n è un numero compreso tra 1 e 20.

Possono pure essere utilizzati composti AlR_2OR' in cui R' è un radicale arilico sostituito in posizione 2 e/o 6 ed R è un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio, o composti AlR_2H .

Il composto Al-alchilico viene impiegato in rapporti Al/Ti compresi in genere tra 1 e 1000.

I composti trialchilici possono essere impiegati anche in miscela con alogenuri di Al-alchile, quali $AlEt_2Cl$ e $AlEt_{3/2}Cl_{3/2}$.

La polimerizzazione delle olefine viene effettuata con metodi noti operando in fase liquida, costituita da uno o più monomeri o da una soluzione di uno o più monomeri in solvente idrocarburico alifatico o aromatico, oppure in fase gas, od anche combinando stadi di polimerizzazione in fase liquida e in fase gas.

G

La temperatura di (co)polimerizzazione è in genere compresa tra 0°C e 150°C; in particolare tra 60° e 100°C. Si opera a pressione atmosferica o superiore.

I catalizzatori possono venire precontattati con piccole quantità di olefine (prepolimerizzazione). La prepolimerizzazione migliora sia le prestazioni dei catalizzatori che la morfologia dei polimeri.

La prepolimerizzazione viene realizzata mantenendo il catalizzatore in sospensione in un solvente idrocarburico (per esempio esano o eptano), aggiungendo una olefina e quindi operando a temperature tra quella ambiente e 60°C, producendo quantità di polimero comprese tra 0,5 e 3 volte il peso del catalizzatore. La prepolimerizzazione può anche essere effettuata in monomero liquido, nelle condizioni di temperatura sopra indicate, producendo quantità di polimero che possono arrivare fino a 1000 g per g di componente catalitico.

Il rapporto molare tra composto Al-alchilico a) ed elettron-donatore b) è in genere compreso tra 5:1 e 100:1 e preferibilmente tra 10:1 e 30:1; tale rapporto può variare più ampiamente, da 0,5:1 a 100:1, nella fase di prepolimerizzazione.

Come già indicato i catalizzatori trovano particolare applicazione nella polimerizzazione delle olefine $\text{CH}_2=\text{CHR}$ in cui R è un radicale alchilico con 1-6 atomi di carbonio o arilico. In particolare questi catalizzatori sono adatti alla

Gf

polimerizzazione del propilene o alla sua copolimerizzazione con etilene o altre α -olefine.

I catalizzatori della presente invenzione sono anche adatti alla produzione di polietileni e di copolimeri dell'etilene con alfa olefine, quali butene-1, esene-1 ed ottene-1.

I seguenti esempi vengono forniti a titolo illustrativo e non limitativo del trovato.

Negli esempi, se non diversamente indicato, le percentuali sono espresse in peso.

Il melt index L per il polipropilene (MFR/L) è determinato secondo la norma ASTM D1238.

Per la determinazione della frazione insolubile in xilene a 25°C (X.I. %), 2,5 g di polimero vengono sciolti in agitazione in 250 ml di xilene a 135°C e, dopo 20 minuti, si lascia raffreddare a 25°C. Dopo 30 minuti il polimero precipitato viene filtrato ed essiccato a pressione ridotta a 80°C sino a peso costante.

Sintesi del 9,9-bis(idrossimetil)fluorene

In un pallone da 500 ml in ambiente anidro si introducono nell'ordine: 100 ml di dimetil solfossido (DMSO) distillato su CaH, 8 g di paraformaldeide (anidrificata a temperatura ambiente e a pressione di 2 torr per 8 ore) e 1,4 g di etilato sodico sciolto in 6 ml di etanolo.

Dopo aver raffreddato la sospensione con bagno di ghiaccio

G

(la temperatura di fusione della miscela DMSO/EtOH è di 13°C), mantenendo in agitazione la sospensione, si aggiungono nell'arco di 30 secondi 100 ml di una soluzione di 16 g di fluorene in DMSO.

Dopo 3 minuti dall'inizio dell'aggiunta della soluzione di fluorene in DMSO si spegne la reazione con 1,5 ml di HCl al 37% e poi si diluisce con 400 ml di acqua.

Si satura la miscela con NaCl e si estrae il 9,9-bis(idrossimetil)fluorene con acetato di etile, poi si anidrifica la fase organica con Na₂SO₄ anidro e si evapora il solvente. Dopo cristallizzazione da toluene si ottengono 15,2 g di prodotto (resa: 70%).

Lo spettro ¹H-NMR in CDCl₃, a 200 MHz e usando TMS come standard interno, dà i seguenti segnali:

7,77 ppm,	doppietto,	2H aromatici
7,62 ppm,	doppietto,	2H aromatici
7,41 ppm,	tripletto,	2H aromatici
7,32 ppm,	tripletto,	2H aromatici
3,99 ppm,	doppietto,	4H CH ₂
0,25 ppm,	tripletto,	2H OH.



Sintesi del 9,9-bis(metossimetil)fluorene

In un pallone da 100 ml si immettono in ambiente d'azoto nell'ordine: 30 ml di tetraidrofurano (THF), 11,3 g di 9,9-bis(idrossimetil)fluorene e 31,1 ml di CH₃I.

Mantenendo l'agitazione e operando a temperatura ambiente,

si aggiungono nell'arco di 2 ore e 30 minuti 4 g di NaH al 60% in peso in olio minerale e poi si lascia reagire ancora per 1 ora e 30 minuti.

Mediante distillazione si recupera il CH_3I non reagito e si diluisce il grezzo con 100 ml di acqua; si filtra il solido surnatante e lo si essicca sotto vuoto a 40°C . Dopo cristallizzazione da etanolo si ottengono 11,3 g di prodotto (resa: 90%).

Lo spettro ^1H -NMR in CDCl_3 , a 200 MHz e usando TMS come standard interno, dà i seguenti segnali:

7,75 ppm,	doppietto,	2H aromatici
7,65 ppm,	doppietto,	2H aromatici
7,39 ppm,	tripletto,	2H aromatici
7,29 ppm,	tripletto,	2H aromatici
3,64 ppm,	singoletto,	4H CH_2
3,35 ppm,	singoletto,	6H CH_3 .

Esempio 1

In un reattore cilindrico in vetro della capacità di 500 ml, munito di setto filtrante, si introducono a 0°C 225 ml di TiCl_4 e, in agitazione nel corso di 15 minuti, 10,1 g (54 mmoli) di $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microsferoidale ottenuto come di seguito descritto.

Al termine dell'aggiunta, si innalza la temperatura a 40°C e si introducono 9 mmoli di diisobutilftalato.

La temperatura viene aumentata a 100°C nel corso di 1 ora, proseguendo poi l'agitazione per altre 2 ore. Si allontana

GA

quindi il TiCl_4 per filtrazione, si aggiungono altri 200 ml di TiCl_4 , si mantiene in agitazione per 1 ora a 120°C ed infine si filtra e si lava a 60°C con n-eptano fino a scomparsa degli ioni cloro nel filtrato. Il componente solido catalitico così ottenuto contiene: Ti = 3,3% in peso; diisobutilftalato = 8,2% in peso.

L'addotto $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in forma microsferoidale viene preparato come segue.

48 g di MgCl_2 anidro, 77 g di $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ anidro e 830 ml di kerosene vengono caricati, sotto gas inerte e a temperatura ambiente, in una autoclave di 2 l munita di agitatore a turbina e tubo pescante. Si scalda a 120°C sotto agitazione e si forma l'addotto tra MgCl_2 e l'alcol che fonde e resta miscelato al disperdente. All'interno dell'autoclave viene mantenuta una pressione di azoto di 15 atmosfere. Il tubo pescante dell'autoclave è riscaldato esternamente a 120°C con una camicia riscaldante e ha un diametro interno di 1 mm e lunghezza di 3 metri tra gli estremi della camicia riscaldante.

Si fa quindi fluire la miscela lungo il tubo ad una velocità di circa 7m/sec.

All'uscita del tubo viene raccolta la dispersione in un pallone agitato di capacità 5 l contenente 2,5 l di kerosene, raffreddato esternamente in una camicia mantenuta alla temperatura iniziale di -40°C .

La temperatura finale dell'emulsione è di 0°C .

G

Il prodotto solido sferulizzato che costituiva la fase dispersa dell'emulsione viene separato per decantazione e filtrazione, lavato con eptano ed essiccato.

Tutte queste operazioni vengono effettuate in atmosfera di gas inerte.

Si ottengono 130 g di $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ sotto forma di particelle solide sferiche di diametro massimo inferiore o uguale a 50 micron.

Il prodotto così ottenuto viene poi dealcolato a temperature crescenti gradualmente da 50°C a 100°C in corrente di azoto fino a portare il contenuto di alcol a 2,1 moli per mole di MgCl_2 .

In un'autoclave della capacità di 4 l, previamente bonificata con propilene gassoso a 70°C per 1 ora, vengono introdotti a temperatura ambiente ed in corrente di propilene, 70 ml di n-esano anidro contenente 7 mmoli di alluminio trietile, 0,35 mmoli di 9,9-bis(metossimetil)fluorene e 10 mg del componente catalitico solido preparato come più sopra descritto. Si chiude l'autoclave, si introducono 1,7 Nl di idrogeno e 1,2 kg di propilene liquido; si avvia l'agitatore ed, in 5 minuti, si innalza la temperatura a 70°C . Dopo 2 ore a 70°C , si interrompe l'agitazione, si allontana il monomero non polimerizzato e si raffredda a temperatura ambiente. Dall'autoclave si scaricano 450 g di polipropilene avente una frazione insolubile in xilene a 25°C (X.I.) = 97,5% ed un melt index MFR/L = 5,0 g/10 min.

La resa di polimero è di 45000 g polipropilene/g componente catalitico solido.

Esempio di confronto 1

Si ripete l'Esempio 1 utilizzando 8,9 mg di componente catalitico solido dell'Esempio 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile, vengono impiegate 0,35 mmoli di 2-isopropil,2-isopentil-1,3-dimetossipropano (anzichè di 9,9-bis(metossimetil)fluorene). Si ottengono 339 g di polipropilene avente X.I. = 97,7% ed un melt index MFR/L=5,2 g/10 min. La resa di polimero è di 38000 g di polipropilene/g componente catalitico solido.

Esempio 2

In un reattore cilindrico in vetro della capacità di 500 ml, munito di setto filtrante, si introducono a 0°C 225 ml di TiCl_4 e, in agitazione nel corso di 15 minuti, 10,1 g (54 mmoli) di $\text{MgCl}_2 \cdot 2,1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ microsferoidale ottenuto come descritto nell'Esempio 1.

Al termine dell'aggiunta, si innalza la temperatura a 70°C e si introducono 9 mmoli di 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano.

La temperatura viene aumentata a 100°C e, dopo 2 ore, si allontana il TiCl_4 per filtrazione. Si aggiungono altri 200 ml di TiCl_4 e 9 mmoli di 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano; dopo 1 ora a 120°C si filtra nuovamente e si aggiungono altri 200 ml di TiCl_4 , proseguendo il trattamento



GF

a 120°C ancora per un'altra ora; infine si filtra e si lava a 60°C con n-eptano fino a scomparsa degli ioni cloro nel filtrato. Il componente solido catalitico così ottenuto contiene: Ti = 3,6% in peso; 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano = 12,7% in peso.

Effettuando poi la polimerizzazione come descritto nell'Esempio 1 ed impiegando 9,7 mg del componente catalitico più sopra descritto, si ottengono 484 g di polimero avente X.I. = 99% ed un melt index MFR/L = 5,1 g/10 min.

La resa di polimero è di 50000 g di polipropilene/g componente catalitico solido.

Esempio 3

Si ripete l'Esempio 2, ma in questo caso, per la preparazione del componente catalitico solido, si impiegano due aliquote pari a 9 mmoli ciascuna di 9,9-bis(metossimetil)fluorene invece di 2-isopropil-2-isopentil-1,3-dimetossipropano. Il componente solido catalitico così ottenuto contiene: Ti=3,5% in peso; 9,9-bis(metossimetil)fluorene = 16,2% in peso.

Usando 5,3 mg di componente catalitico solido, si ottengono 371 g di polipropilene avente X.I. = 99,1% e con MFR/L=5,1 g/10 min.

La resa di polimero è di 70000 g polipropilene/g componente catalitico.

Esempio di confronto 2

GF

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile, vengono impiegate 0,35 mmoli di 2,2-diisobutil-1,3-dimetossipropano.

Usando 9,5 mg di componente catalitico solido, si ottengono 290 g di polipropilene avente X.I. = 97,0% ed un melt index MFR/L=5,6 g/10 min. La resa è di 30500 g polipropilene/g componente catalitico.

Esempio di confronto 3

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile vengono impiegate 0,35 mmoli di 2-isopropil-2-isobutil-1,3-dimetossipropano. Usando 10 mg di componente catalitico solido, si ottengono 353 g di polipropilene avente X.I.=97,2% ed un melt index MFR/L=4,6 g/10 min. La resa è di 35300 g polipropilene/g componente catalitico.

Esempio di confronto 4

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile vengono impiegate 0,35 mmoli di 2,2-diisopropil-1,3-dimetossipropano. Usando 10,2 mg di componente catalitico solido si ottengono 403 g di polipropilene avente X.I.=98% ed un melt index MFR/L=5,1 g/10 min. La resa è di 39500 g di polipropilene/g componente catalitico.

Esempio di confronto 5

6

1964-10-10 11:11:11

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile si impiegano 0,35 mmoli di 2-etil-2-butil-1,3-dimetossipropano. Usando 9,8 mg di componente catalitico solido, si ottengono 307 g di polipropilene avente X.I.=95,2% ed un melt index MFR/L=5,1 g/10 min. La resa è di 31300 g polipropilene/g componente catalitico.

Esempio di confronto 6

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile si impiegano 0,35 mmoldi di 2,2-difenil-1,3-dimetossipropano. Usando 8,7 mg di componente catalitico solido, si ottengono 347 g di polipropilene avente X.I.=98,0% ed un melt index MFR/L=3,1 g/10 min. La resa è di 40000 g polipropilene/g componente catalitico.

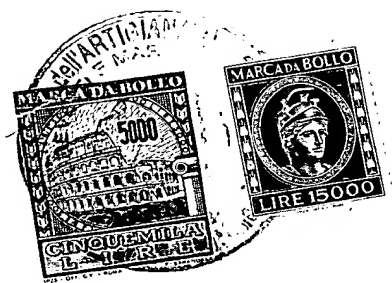
Esempio di confronto 7

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile si impiegano 0,35 mmoli di 2-isopropil-2-cicloesil-1,3-dimetossipropano. Usando 9,1 mg di componente catalitico solido, si ottengono 297 g di polipropilene avente X.I.=98,0% ed un melt index MFR/L=3,8 g/10 min. La resa è di 32600 g polipropilene/g componente catalitico.

Esempio di confronto 8

Si ripete l'Esempio di confronto 1, ma in questo caso come

composto elettron-donatore in miscela con l'alluminio trietile
si impiegano 0,35 mmoli di 2,2-diciclopentil-1,3-
dimetossipropano. Usando 9,6 mg di componente catalitico
solido, si ottengono 385 g di polipropilene avente X.I.=97,9%
ed un melt index MFR/L=3,2 g/10 min. La resa è di 40100 g
polipropilene/g componente catalitico.



GF

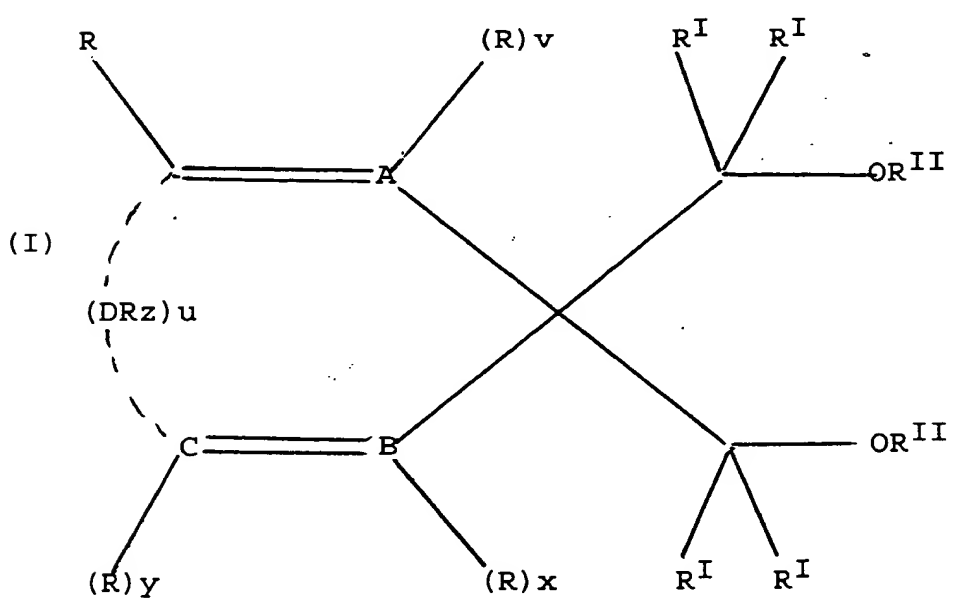
RIVENDICAZIONI

1. Un catalizzatore per la polimerizzazione delle olefine comprendente il prodotto di reazione tra:
 - a) un composto Al-alchilico;
 - b) un composto elettron-donatore scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una struttura ciclica o policiclica costituita da 5, 6 o 7 atomi di carbonio o da 5-n o 6-n' atomi di carbonio e rispettivamente, n atomi di azoto e n' eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O, S e Si, dove n è 1 o 2 e n' è 1, 2 o 3, detta struttura contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopoliclenica) ed essendo eventualmente condensata con altre strutture cicliche, o sostituita con uno o più sostituenti scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; arilalchilici; alchilarilici e alogeni, o essendo condensata con altre strutture cicliche e sostituita con uno o più dei suddetti sostituenti che possono anche essere legati alle strutture cicliche condensate; uno o più dei suddetti radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, arilalchilici o alchilarilici e le strutture cicliche condensate eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di

GA

atomi di carbonio, idrogeno o entrambi;

- c) un componente catalitico solido comprendente un alogenuro di magnesio in forma attiva e, supportati sullo stesso, un composto di titanio contenente almeno un legame Ti-alogeno ed un composto elettron-donatore.
2. Il catalizzatore di rivendicazione 1, in cui i sostituenti nell'1,3-dietero b) sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; arilalchilici e alchilarilici C_7-C_{20} ; Cl e F.
3. Il catalizzatore di rivendicazione 1, in cui l'1,3-dietero b) è scelto tra i composti di formula:



dove A, B, C e D sono atomi di carbonio o eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O e S; v, x e y sono 0 o 1; u e z sono 0 o 1 o 2;

Q

a condizione che quando $u=0$:

- i) A, B e C sono atomi di carbonio e v, x e y sono uguali a 1; oppure
- ii) A è un atomo di azoto, B e C sono atomi di carbonio, v è uguale a 0 e x e y sono uguali a 1; oppure
- iii) A e B sono atomi di azoto, C è un atomo di carbonio, v e x sono uguali a 0 e y è uguale a 1; oppure
- iv) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, v e x sono uguali a 1 e y è uguale a 0;

quando $u=1$:

- 1) A, B, C e D sono atomi di carbonio, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 2; oppure
- 2) A e B sono atomi di carbonio, C è un atomo di azoto, D è un atomo di ossigeno, v e x sono uguali a 1, y e z sono uguali a 0; oppure
- 3) A, B e C sono atomi di carbonio, D è un atomo di ossigeno, azoto, zolfo o silicio, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 0 quando D è un atomo di ossigeno o zolfo, uguale a 1 quando D è un atomo di azoto e uguale a 2 quando D è un atomo di silicio;

quando $u=2$

A, B e C sono atomi di carbonio, D rappresenta due atomi di carbonio legati tra loro da un singolo o doppio legame, v, x e y sono uguali a 1 e z è uguale a 1 quando la coppia di atomi di carbonio D è legata da un doppio

G

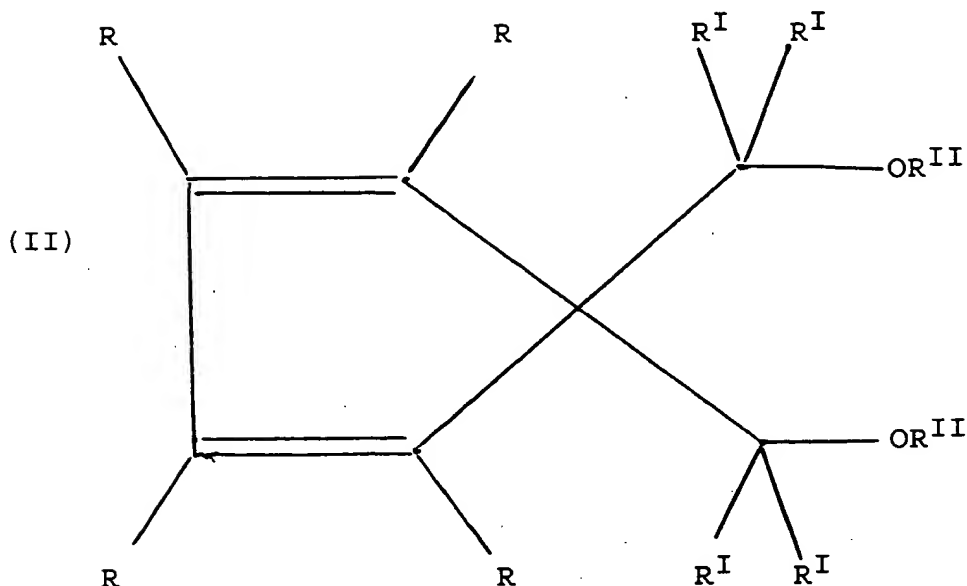
legame e' uguale a 2 quando la stessa è legata da un legame singolo;

i radicali R e R^I uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} ; i radicali R^{II} , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} , e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali R^{III} scelti nel gruppo consistente di alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; arilalchilici e alchilarilici C_7-C_{20} ; detti radicali da R a R^{III} eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.



GA

4. Il catalizzatore di rivendicazione 3, in cui l'1,3-dietero b) è scelto tra i composti di formula:



dove i radicali R e R^I uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di idrogeno; alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} ; i radicali R^{II} , uguali o differenti, sono scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; alchilarilici e arilalchilici C_7-C_{20} , e due o più dei radicali R possono essere legati fra loro per formare strutture cicliche condensate sature o insature, eventualmente sostituite con radicali R^{III} scelti nel gruppo consistente di alogeni; radicali alchilici, lineari o ramificati, C_1-C_{20} ; cicloalchilici C_3-C_{20} ; arilici C_6-C_{20} ; arilalchilici e alchilarilici C_7-C_{20} ;

GA

detti radicali da R a R^{III} eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o entrambi.

5. Il catalizzatore di rivendicazione 4, in cui l'1,3-dietere b) è scelto nel gruppo consistente di:

1,1-bis(metossimetil)-ciclopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrametilcilopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3,4,5-tetrafenilcilopentadiene;
 1,1-bis(metossimetil)indene;
 1,1-bis(metossimetil)-2,3-dimetilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4,7-dimetilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-4-fenil-2-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-(3,3',3"-trifluoropropil)indene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-trimetilsililindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-trifluorometilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-ciclopentilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-isopropilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-cicloesilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-t-butilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-t.butil-2-metilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-7-fenilindene;
 1,1-bis(metossimetil)-2-fenilindene;
 9,9-bis(metossimetil)fluorene;
 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilfluorene;

GF

9,9-bis(metossimetil)-2,3,4,5,6,7-esafluorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3-benzofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diisopropilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,8-diclorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-2,7-diciclopentilfluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,8-difluorofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4-tetraidrofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-1,2,3,4,5,6,7,8-ottaidrofluorene;
9,9-bis(metossimetil)-4-t.butilfluorene;
1,1-bis(α -metossilbenzil)indene;
1,1-bis(1'-metossietil)-5,6-dicloroindene;
9,9-bis(α -metossibenzil)fluorene;
9,9-bis(1'-metossietil)fluorene;
9-(metossimetil)-9-(1'-metossietil)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;
9-metossimetil-9-pentossimetilfluorene;
9-metossimetil-9-etossimetilfluorene;
9-metossimetil-9-(1'-metossietil)-fluorene.

6. Il catalizzatore di rivendicazione 3, in cui l'1,3-dietere è scelto nel gruppo consistente di 9,9-bis(metossimetil)xantene e 9,9-bis(metossimetil)-2,3,6,7-tetrametilxantene.
7. Il catalizzatore di rivendicazione 1, in cui il composto Al-alchilico è un Al-trialchile.

- G
8. Il catalizzatore di rivendicazione 1, in cui il composto di titanio supportato sul componente catalitico solido c) è scelto nel gruppo consistente di alogenuri e alogeno alcolati.
 9. Il catalizzatore di rivendicazione 1, in cui il composto elettron-donatore supportato sul componente catalitico solido c) è scelto tra le basi di Lewis contenenti uno o più gruppi elettronegativi in cui gli atomi elettron-donatori siano scelti nel gruppo consistente di N, O, S, P, S, As o Sn.
 10. Il catalizzatore di rivendicazione 9, in cui il composto elettron-donatore supportato sul componente catalitico solido c) è scelto tra i composti elettron-donatori che siano estraibili dal componente catalitico c) per almeno il 70% in moli con Al-trietile, l'area superficiale (B.E.T.) del prodotto solido dell'estrazione essendo di almeno $20 \text{ m}^2/\text{g}$.
 11. Il catalizzatore di rivendicazione 10, in cui il composto elettron-donatore supportato sul componente catalitico solido c) è un estere dell'acido ftalico.
 12. Il catalizzatore di rivendicazione 9, in cui il composto elettron-donatore supportato sul componente catalitico solido c) è scelto tra gli eteri che contengono due o più gruppi eteri e che, in condizioni standard, si complessano con cloruro di magnesio anidro per meno di 60



mmoli per g di cloruro e con $TiCl_4$ non danno luogo a reazioni di sostituzione o reagiscono in tal senso solo in misura inferiore al 50% in moli.

13. Il catalizzatore di rivendicazione 9, in cui il composto elettron-donatore supportato sul componente catalitico solido c) è scelto tra gli 1,3-dieteri in cui l'atomo di carbonio in posizione 2 appartenga ad una struttura ciclica o policiclica costituita da 5, 6 o 7 atomi di carbonio o da 5-n o 6-n' atomi di carbonio e rispettivamente, n atomi di azoto e n' eteroatomi scelti nel gruppo consistente di N, O, S e Si, dove n è 1 o 2 e n' è 1, 2 o 3, detta struttura contenente due o tre insaturazioni (struttura ciclopolicenica) ed essendo eventualmente condensata con altre strutture cicliche, o sostituita con uno o più sostituenti scelti nel gruppo consistente di radicali alchilici, lineari o ramificati; cicloalchilici; arilici; arilalchilici; alchilarilici e alogeni, o essendo condensata con altre strutture cicliche e sostituita con uno o più dei suddetti sostituenti che possono anche essere legati alle strutture cicliche condensate; uno o più dei suddetti radicali alchilici, cicloalchilici, arilici, arilalchilici o alchilarilici e le strutture cicliche condensate eventualmente contenenti uno o più eteroatomi in sostituzione di atomi di carbonio, idrogeno o

entrambi.

Milano, 21 febbraio 1995

p. HIMONT INCORPORATED

Il Mandatario


Dr. Gaetano Gaverini

I, Elia HENDEL
residing at 16, via C. Crivelli, Milan - Italy -
do hereby solemnly and sincerely declare:

1. THAT I am thoroughly familiar with both the English and Italian languages, and

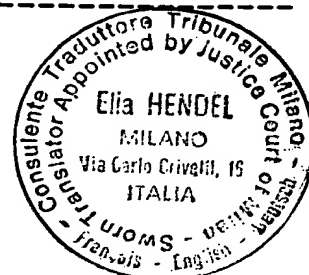
2. THAT the attached translation is a true translation into the English language of the certified copy of documents filed in the Italian Patent Office on FEBRUARY 21, 1995-- Italian Patent Application No. MI95 A 000318

in the name of
HIMONT INCORPORATED

I further declare that all statements made herein of my own knowledge are true, and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment or both under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the U.S. patent application or any patent issued therefrom.



(Elia Hendel)



MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT

CENTRAL PATENT OFFICE

DEPARTMENT II

Stamp of the Ministry of Industry
Commerce and Handicraft

Authentication of a copy of documents referring to the
application for a patent of the industrial invention
No. MI95 A 000318

It is hereby declared that the attached
document is the true copy of the origi-
nal document filed together with the
above mentioned application for a
patent, the date of which result from
the enclosed filing minutes.

Rome, February 27, 1996

Signed by the Director

D.ssa Maria Luisa FOCA'

S E A L

MODEL A

**MINISTRY OF INDUSTRY, COMMERCE AND HANDICRAFT
CENTRAL PATENT OFFICE - Rome
Patent Application for industrial invention**

A. APPLICANT (I)

1) Name HIMONT INCORPORATED
Residence Wilmington (Delaware) U.S.A. code
2) Name
Residence code

B. PROFESSIONAL REPRESENTATIVE BEFORE U.C.B.

Surname and name GAVERINI Gaetano
Place of business HIMONT Italia S.r.l. fiscal code
Street Rosellini No. 19 City Milan cap. 20124 (prov) Mi

C. POSTAL ADDRESS OF THE APPLICANT see the above address

Street No. City cap. (prov)

D. TITLE

"CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS".

E. DESIGNATED INVENTORS

Surname Name	Surname Name
1)	3)
2)	4)

F. PRIORITY

Country or organisation priority application number filing date encl. Y/N
1)
2)

G. RECOGNISED MICRO-ORGANISMS DEPOSITARY AUTHORITY**H. Notes****ENCLOSED DOCUMENTATION**

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 43 Abstract with main drawing specification and claims
(2 copies)
Doc. 2) PROV n. tav. Drawing (compulsory if cited in the specification,
2 copies)
Doc. 3) 0 RKS Letter of Appointment, ~~XXXXXXXXXXXX~~
~~XXXXXXXXXXXX~~
Doc. 4) 0 RKS Inventor's Consent
Doc. 5) RIS Priority document and Italian translation
Doc. 6) RIS Authorization or deed of Assignment
Doc. 7) RIS Full name of the Applicant
8) Receipt of payment Lit. 565.000.= date
9) Revenue stamps for patent certificate
Filled in on Feb. 21, 1995 Signature by the Applicant Gaetano GAVERINI
Continues Yes/No No Signature
Certified copy is required Yes/No Yes

U.P.I.C.A. of MILANO code 15
Filing certificate Application No. MI 95 A 000318
In 1995 the day 21 month February

I. NOTES

The Delegate signed

The Registrar
for the Director
M. CORTONESI

TITLE:

"CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS".

ABSTRACT:

Catalysts comprising the product of the reaction between:

- a) an Al-alkyl compound;
- b) an electron-donor compound selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a particular cyclic or polycyclic structure containing two or three unsaturations;
- c) a solid catalyst component comprising a magnesium halide in active form, a titanium compound, and an electron-donor compound.

Description of industrial invention titled:

"CATALYSTS FOR THE POLYMERIZATION OF OLEFINS", on behalf of HIMONT INCORPORATED, a corporation of the United States of America, with headquarters at 2801, Centerville Road - New Castle County - Delaware, U.S.A.

* * * * *

The present invention concerns catalysts comprising particular 1,3-diethers as external electron-donors.

Published European patent application n. 362705 describes catalysts comprising the product of the reaction between an Al-alkyl compound, an external electron-donor selected from ethers containing two or more ether groups and capable of forming complexes with anhydrous magnesium chloride, under standard conditions, in quantities lower than 60 mmoles per 100 g of magnesium chloride, and a solid catalyst component comprising a titanium compound and an internal electron-donor supported on a magnesium dihalide in active form.

Said catalysts exhibit high activity and stereospecificity in the polymerization of olefins.

It has now been found that the performance of the above mentioned catalysts is improved when the external electron-donor is selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a particular cyclic structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic

(HM 5271 CA)

structure).

In fact, thanks to the use of the above mentioned 1,3-diethers with a cyclopolyenic structure, which constitute a class not described in published European patent application n. 362705, one obtains, in the polymerization of olefins, very high balances of activity and stereospecificity not obtainable with the ethers known in the art.

Therefore, one of the objects of the present invention involves catalysts comprising the product of the reaction between:

- a) an Al-alkyl compound;1
- b) an electron-donor compound selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure made up of 5, 6, or 7 carbon atoms, or of 5-n or 6-n' carbon atoms, and respectively n nitrogen atoms and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2, and n' is 1, 2 or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic structure), and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures

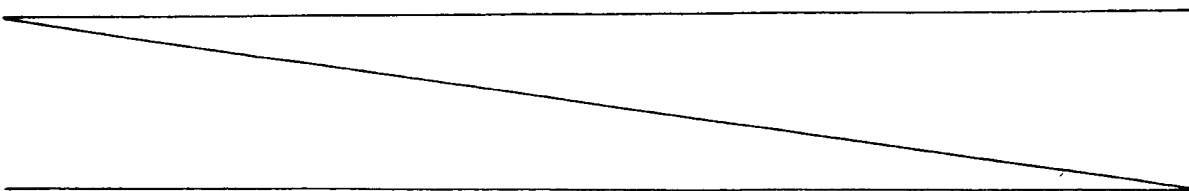
and substituted with one or more of the above mentioned substituents that can also be bonded to the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more heteroatoms as substitutes of carbon or hydrogen atoms, or both;

- c) a solid catalyst component comprising a magnesium halide in active form and, supported on the same, a titanium compound containing at least one Ti-halogen bond and an electron-donor compound.

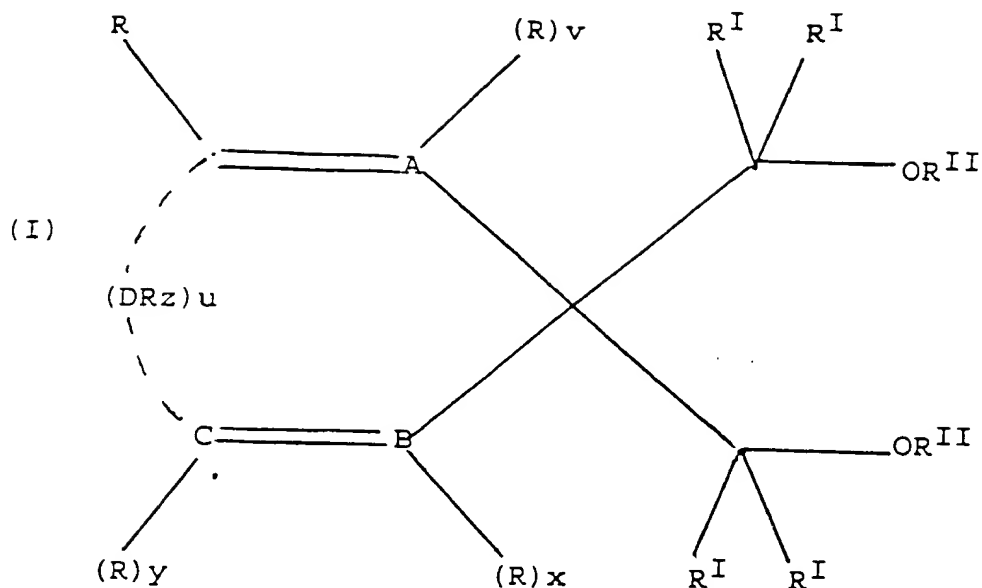
The above mentioned substituents in 1,3-diethers b) are preferably selected from the group consisting of C_1 - C_{20} linear or branched alkyl radicals; C_3 - C_{20} cycloalkyl, C_6 - C_{20} aryl, C_7 - C_{20} aralkyl and alkaryl radicals; Cl and F.

The heteroatoms optionally present in the alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and/or the condensed cyclic structures that are part of the 1,3-diethers b) are preferably selected from the group consisting of N; O; S; P; Si and halogens, in particular Cl and F.

Particularly preferred among the above 1,3-diethers with cyclopolyenic structure are the compounds of formula:



(HM 5271 CA)



where A, B, C and D are carbon atoms or heteroatoms selected from the group consisting of N, O and S; v, x, and y are 0 or 1; u and z are 0 or 1 or 2;

provided that when u = 0:

- i) A, B, and C are carbon atoms and v, x and y are equal to 1; or
- ii) A is a nitrogen atom, B and C are carbon atoms, v is equal to 0 and x and y are equal to 1; or
- iii) A and B are nitrogen atoms, C is a carbon atom, v and x are equal to 0 and y is equal to 1; or
- iv) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, v and x are equal to 1 and y is equal to 0;

when u = 1:

- 1) A, B, C and D are carbon atoms, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 2; or

(HM 5271 CA)

- 2) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, D is an oxygen atom, v and x are equal to 1, y and z are equal to 0; or
- 3) A, B, and C are carbon atoms, D is an oxygen, nitrogen, sulfur, or silicon atom, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 0 when D is an oxygen or sulfur atom, equal to 1 when D is a nitrogen atom and equal to 2 when D is a silicon atom;

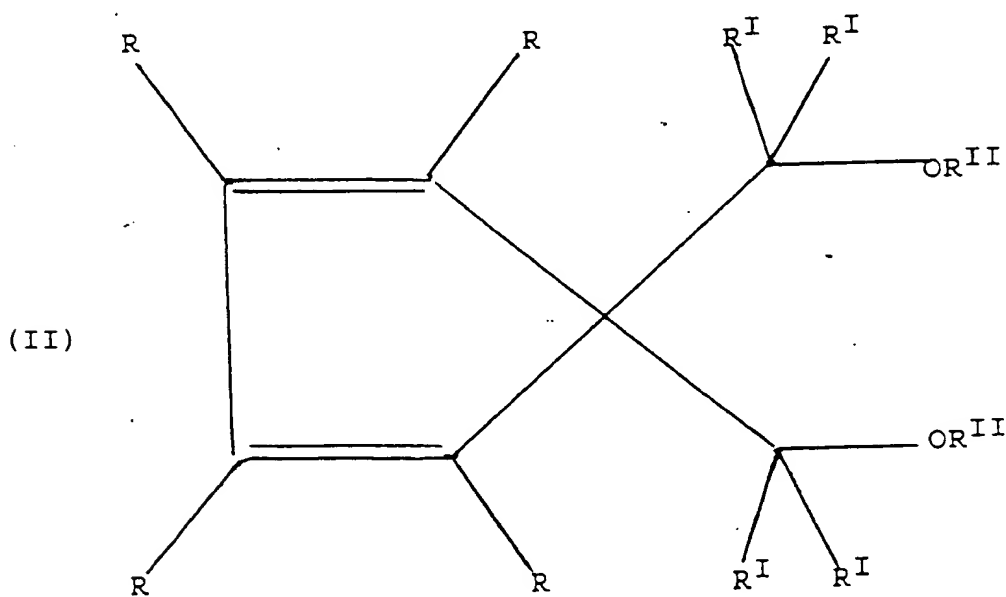
when u = 2:

A, B and C are carbon atoms, D represents two carbon atoms bonded to each other by a single or double bond, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 1 when the couple of carbon atoms D is bonded by a double bond, and equal to 2 when said couple is bonded by a single bond; radicals R and R^I, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens, preferably Cl and F; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals; the R^{II} radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R^{III} radicals selected from the

group consisting of halogens, preferably Cl and F; C_1 - C_{20} alkyl radicals, linear or branched; C_3 - C_{20} cycloalkyl, C_6 - C_{20} aryl, C_7 - C_{20} alkaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R^{III} optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

The heteroatoms optionally present in the radicals from R to R^{III} are preferably selected from the group consisting of N; O; S; P; Si and halogens, in particular Cl and F.

A more restricted class of the compounds of formula (I) is constituted by the compounds of formula:



where the radicals from R to R^{II} have the meaning defined above for formula (I), including the preferred cases.

In particular, two or more of the R radicals can be bonded to each other to form one or more condensed cyclic structures, preferably benzenic, optionally substituted by R^{III} radicals.

Specific examples of compounds comprised in formula (II) are:

1,1-bis(methoxymethyl)-cyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetrafluorocyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-3,4-dicyclopentylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4,5,6,7-tetrahydroindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetrafluoroindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-3,6-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-cyclohexylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-(3,3',3"-trifluoropropyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trimethylsilylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trifluoromethylindene;

1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethyl-4,5,6,7-tetrahydroindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclopentylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclohexylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-1-H-benz[e]indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-1-H-2-methylbenz[e]indene;
9,9-bis(methoxymethyl)fluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3-benzofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-dichlorofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyclopentylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-difluorofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-4-tert-butylfluorene;
1,1-bis(1'-butoxyethyl)-cyclopentadiene;

1,1-bis(1'-isopropoxy-n.propyl)cyclopentadiene;
 1-methoxymethyl-1-(1'-methoxyethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;
 1,1-bis(α -methoxybenzyl)indene;
 1,1-bis(phenoxyethyl)indene;
 1,1-bis(1'-methoxyethyl)-5,6-dichloroindene;
 1,1-bis(phenoxyethyl)-3,6-dicyclohexylindene;
 1-methoxymethyl-1-(1'-methoxyethyl)-7-tert-butylindene;
 1,1-bis[2-(2'-methoxypropyl)]-2-methylindene;
 3,3-bis(methoxymethyl)-3-H-2-methylbenz[e]indene;
 9,9-bis(α -methoxybenzyl)fluorene;
 9,9-bis(1'-isopropoxy-n.butyl)-4,5-diphenylfluorene;
 9,9-bis(1'-methoxyethyl)fluorene;
 9-(methoxymethyl)-9-(1'-methoxyethyl)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;
 9-methoxymethyl-9-pentoxymethylfluorene;
 9-methoxymethyl-9-ethoxymethylfluorene;
 9-methoxymethyl-9-(1'-methoxyethyl)-fluorene;
 9-methoxymethyl-9-[2-(2-methoxypropyl)]-fluorene.

Other examples of 1,3-diethers with cyclopolyenic structure comprised in the above definitions are:

1,1-bis(methoxymethyl)-2,5-cyclohexadiene;
 1,1-bis(methoxymethyl)benzonaphthene;
 7,7-bis(methoxymethyl)-2,5-norbornadiene;

9,9-bis(methoxymethyl)-1,4-methanedihydronaphthalene;
 4,4-bis(methoxymethyl)-4-H-cyclopenta[d,e,f]phenanthrene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-9,10-dihydroanthracene;
 7,7-bis(methoxymethyl)-7-H-benz[d,e]anthracene;
 1,1-bis(methoxymethyl)-1,2-dihydronaphthalene;
 4,4-bis(methoxymethyl)-1-phenyl-3,4-dihydronaphthalene;
 4,4-bis(methoxymethyl)-1-phenyl-1,4-dihydronaphthalene;
 5,5-bis(methoxymethyl)-1,3,6-cycloheptatriene;
 5,5-bis(methoxymethyl)-10,11-dihydro-5-H-dibenzo[a,d]
 cycloheptene;
 5,5-bis(methoxymethyl)-5-H-dibenzo[a,d]cycloheptene;
 9,9-bis(methoxymethyl)xanthene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylxanthene;
 9,9-bis(1'methoxyisobutyl)thioxanthene;
 4,4-bis(methoxymethyl)-1,4-pyran;
 9,9-bis(methoxymethyl)-N-tert-butyl-9,10-dihydroacridine;
 4,4-bis(methoxymethyl)-1,4-chromene;
 4,4-bis(methoxymethyl)-1,2,4-oxazine;
 1,1-bis-(methoxymethyl)benzo-2,3,1-oxazine;
 5,5-bis(methoxymethyl)-1,5-pyrindine;
 5,5-bis(methoxymethyl)-6,7-dimethyl-1,5-pyrindine;
 2,2-bis(methoxymethyl)-3,4,5-trifluoroisopyrrole;
 4,4-bis(1'methoxyethyl)benzo-N-phenyl-1,4-dihydropyridine.

The 1,3-diethers with cyclopolyenic structure used in the

catalyst components of the present invention can be prepared by first synthesizing the cyclopolydimethylol by way of reaction of the desired cyclopolyene with paraformaldehyde in the presence of sodium alcoholate (as described by B. WESSLEN, ACTA CHEM. SCAND. 21 (1967) 718-20), and then transforming the dimethylol derivative into the corresponding diether by way of alkylation, cycloalkylation or arylation, according to known techniques, such as by reaction of the dimethylol derivative with an alkyl, cycloalkyl, or aryl halide in the presence of a strong base, such as NaH, in a proper solvent, such as tetrahydrofuran.

The electron-donor compound present in the solid catalyst component c) can be selected from the Lewis bases containing one or more electronegative groups where the electron-donor atoms are selected from the group consisting of N, O, S, P, Se, As or Sn. Examples of the above mentioned electron-donor compounds are widely described in the art. In particular, one can use the electron-donor compounds that can be extracted with Al-triethyl from the catalyst component c) for at least 70% in moles, the surface area (B.E.T.) of the solid product of extraction being at least 20 m²/g, and generally ranging from 100 to 300 m²/g.

The above mentioned electron-donor compounds are described in USP 4.522.930, and comprise ethers, ketones, lactones,

(HM 5271 CA)

compounds containing N, P, and/or S atoms, and specific types of esters.

In addition to the esters of USP N. 4.522.930, one can also use the classes of esters described in European patent n. 045977.

Particularly suited are the phthalic acid esters such as diisobutyl, dioctyl and diphenyl phthalate, benzyl-butyl phthalate; the malonic acid esters such as diisobutyl and diethyl malonate; the alkyl and aryl pivalates; the alkyl, cycloalkyl, and aryl maleates; the alkyl and aryl carbonates such as diisobutyl carbonate, ethyl-phenyl carbonate and diphenyl carbonate; the succinic acid esters such as mono and diethyl succinate. The preferred ones are the phthalic acid esters.

One can also use, for the catalyst component c), the electron-donor compounds described in published European patent application n. 361494.

Said compounds are selected from the ethers that contain two or more ether groups, and that, under standard conditions, are capable of forming complexes with anhydrous magnesium chloride for less than 60 mmols per g of chloride and with TiCl_4 , they do not undergo substitution reactions, or they only do so for less than 50% in moles.

The tests that allow the verification of the above

reactivity criteria are reported below.

Complexing test of the ethers with MgCl_2

In a 100 ml glass flask with fixed blades mechanical stirrer are introduced under nitrogen atmosphere in order:

- 70 ml of anhydrous n-heptane
- 12 mmoles of anhydrous MgCl_2 , activated as described below
- 2 mmoles of ether.

The content is allowed to react at 60°C for 4 hours (stirring speed at 400 rpm). It is then filtered and washed at ambient temperature with 100 ml of n-heptane after which it is dried with a mechanical pump.

The solid is characterized, after having been treated with 100 ml of ethanol, by way of a gaschromatographic quantitative analysis for the analysis of the quantity of ether fixed.

Test of the reaction with TiCl_4

In a 25 ml test-tube with a magnetic stirrer and under nitrogen atmosphere are introduced:

- 10 ml of anhydrous n-heptane
- 5 mmoles of TiCl_4
- 1 mmole of donor

The content is allowed to react at 70°C for 30 minutes, after which it is cooled to 25°C and decomposed with 90 ml of ethanol.

The solutions obtained are analyzed by way of

gaschromatography using the internal standard method, with an HRGC 5300 Mega Series Carlo Erba gaschromatograph with a 25 meters chrompack CP-SIL 5 CB capillary column.

The magnesium chloride used in the complexing test with the ethers is prepared as follows.

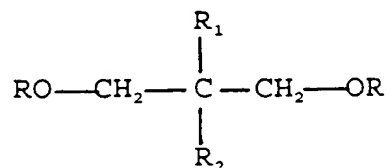
In a 1 liter vibrating mill jar (Vibratom from Siebtechnik) containing 1.8 Kg of steel spheres 16 mm in diameter, are introduced under nitrogen atmosphere 50 g of anhydrous $MgCl_2$ and 6.8 ml of 1,2-dichloroethane (DCE).

The content is milled at room temperature for 96 hours, after which the solid recovered is kept under vacuum in the mechanical pump for 16 hours at 50°C.

Characterization of the solid:

- half-peak breadth of the reflection D110 = 1.15 cm.
- Presence of a halo with maximum intensity at $2\theta = 32.1^\circ$
- Surface area (B.E.T.) = 125 m²/g
- residual DCE = 2.5% by weight.

Examples of ethers having the features indicated above are the 1,3-diethers of formula



where R, R_1 and R_2 , equal or different, are linear or branched alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or alkaryl radicals with 1-18

carbon atoms, and R_1 or R_2 can also be a hydrogen atom.

Particularly, R is a 1-6 carbon alkyl radical, and more particularly a methyl; moreover, when R_1 is methyl, ethyl, propyl, or isopropyl, R_2 can be ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, 2-ethylhexyl, cyclopentyl, cyclohexyl, methylcyclohexyl, phenyl or benzyl; when R_1 is hydrogen, R_2 can be ethyl, butyl, sec.butyl, tert-butyl, 2-ethylhexyl, cyclohexylethyl, diphenylmethyl, p-chlorophenyl, 1-naphthyl, 1-decahydronaphthyl; R_1 and R_2 can also be equal and be ethyl, propyl, isopropyl, butyl, isobutyl, tert-butyl, neopentyl, phenyl, benzyl, cyclohexyl, cyclopentyl.

Specific examples of ethers that can be advantageously used include: 2-(2-ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2-butyl-1,3-dimethoxypropane, 2-sec-butyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2-phenyl-1,3-dimethoxypropane, 2-tert-butyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cumyl-1,3-dimethoxypropane, 2-(2-phenylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-(2-cyclohexylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-(p-chlorophenyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-(diphenylmethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2(1-naphthyl)-1,3-dimethoxypropane, 2(p-fluorophenyl)-1,3-dimethoxypropane, 2(1-decahydronaphthyl)-1,3-dimethoxypropane, 2(p-tert-butylphenyl)-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dicyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diethyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dipropyl-1,3-

dimethoxypropane, 2,2-dibutyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diethyl-1,3-diethoxypropane, 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dipropyl-1,3-diethoxypropane, 2,2-dibutyl-1,3-diethoxypropane, 2-methyl-2-ethyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-propyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-phenyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-methylcyclohexyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(p-chlorophenyl)-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(2-phenylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(2-cyclohexylethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-(2-ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(2-ethylhexyl)-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(p-methylphenyl)-1,3-dimethoxypropane, 2-methyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dibenzyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-2-cyclopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-bis(cyclohexylmethyl)-1,3-dimethoxypropane, 2,2-diisobutyl-1,3-diethoxypropane, 2,2-diisobutyl-1,3-dibutoxypropane, 2-isobutyl-2-isopropyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-di-sec-butyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-di-tert-butyl-1,3-dimethoxypropane, 2,2-dineopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane, 2-phenyl-2-benzyl-1,3-dimethoxypropane, 2-cyclohexyl-2-cyclohexylmethyl-1,3-dimethoxypropane.

However, the electron-donor compounds present in the solid catalyst component c) are preferably selected from the 1,3-diethers b), with the particularly preferred condition that the carbon atoms in positions 1 and 3 are secondary.

It is also preferable that both R^{II} radicals in the diethers of formula (I), when present in the solid catalyst component c), be methyls.

The preparation of the solid catalyst component c) can be carried out using various methods.

For example, the magnesium halide (used anhydrous, containing less than 1% of water), the titanium compound, and the electron-donor compound are milled together under conditions that cause the activation of the magnesium halide; the milled product is then caused to react one or more times with $TiCl_4$ in excess, optionally in the presence of an electron-donor, at a temperature ranging from 80 to 135°C, and then repeatedly washed with a hydrocarbon (such as hexane, for example) until all the chlorine ions have disappeared.

According to another method the anhydrous magnesium halide is preactivated according to known methods and then reacted with an excess of $TiCl_4$ containing the electron-donor compound and optionally an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or chlorinated hydrocarbon solvent (for example: hexane, heptane, cyclohexane, toluene, ethylbenzene, chlorobenzene,

dichloroethane). In this case also the operation takes place at a temperature between 80° and 135°C. The reaction with TiCl_4 , in the presence or absence of an electron-donor, is optionally repeated and the solid is then washed with hexane to eliminate the nonreacted TiCl_4 .

According to another method, a $\text{MgCl}_2 \cdot n\text{ROH}$ adduct (particularly in the form of spheroidal particles) where n is generally from 1 to 3, and ROH is an alcohol, such as ethanol, butanol, isobutanol for example, is caused to react with an excess of TiCl_4 containing the electron-donor compound and optionally one of the above mentioned hydrocarbon solvents. The reaction temperature initially is from 0 to 25°C, and is then increased to 80-130°C. After reaction, the solid is reacted once more with TiCl_4 , in the presence or absence of the electron-donor, then separated and washed with a hydrocarbon until the chlorine ions disappear.

According to yet another method, magnesium alcoholates and chloroalcoholates (the chloroalcoholates can be prepared particularly as described in USP n. 4.220.554) are caused to react with TiCl_4 in excess containing the electron-donor compound, operating under the reaction conditions already described.

According to another method, complexes of magnesium halides with titanium alcoholates (the $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ complex

is a typical example) are caused to react, in a hydrocarbon solution, with TiCl_4 in excess containing the electron-donor compound; the separated solid product is reacted again with an excess of TiCl_4 , in the presence or absence of electron-donor, and then separated and washed with hexane. The reaction with TiCl_4 is carried out at a temperature ranging from 80° to 130°C .

According to a variance, the MgCl_2 and titanium alcoholate complex is caused to react in a hydrocarbon solution with polyhydrosiloxane; the separated solid product is reacted at 50°C with silicon tetrachloride containing the electron-donor compound; the solid is then reacted with TiCl_4 in excess, in the presence or absence of electron-donor, operating at 80° - 130°C .

Independently from the specific preparation method, after the last reaction with TiCl_4 in the presence of the electron-donor, it is preferable to separate the solid obtained (by way of filtration, for example), and cause it to react with an excess of TiCl_4 at temperatures ranging from 80 to 135°C , before washing it with the hydrocarbon solvent.

The MgCl_2 /electron-donor molar ratio used in the reactions indicated above generally ranges from 4:1 to 12:1.

The electron-donor compound is fixed on the magnesium halide in a quantity generally ranging from 1 to 20% molar.

In the solid catalyst component c) the Mg/Ti ratio is

generally from 30:1 to 4:1.

The titanium compounds that can be used for the preparation of catalyst component c) are the halides and halogen alcoholates. The titanium tetrachloride is the preferred compound. Satisfactory results can also be obtained with the trihalides, particularly TiCl_3 , HR, TiCl_3 , ARA, and with the halogen alcoholates such as TiCl_3 , OR, where R is a phenyl radical, for example.

The above reactions cause the formation of magnesium halide in active form. In addition to these reactions, other reactions are known in the literature that bring to the formation of magnesium halide in active form starting from magnesium compounds different from the halides.

The active form of the magnesium halides present in the catalyst components of the invention is recognizable by the fact that in the X-rays spectrum of the catalyst component the major intensity reflection which appears in the spectrum of the nonactivated magnesium halides (having surface area smaller than $3 \text{ m}^2/\text{g}$) is no longer present, but in its place there is a halo with the maximum intensity shifted with respect to the position of the major intensity reflection, or by the fact that the major intensity reflection presents a half-peak breadth at least 30% greater than the one of the corresponding reflection of the nonactivated Mg halide. The most active forms are those

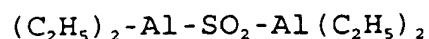
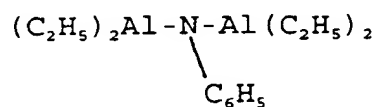
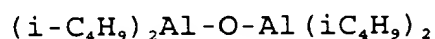
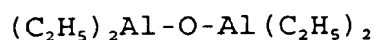
in which the halo appears in the X-ray spectrum of the solid catalyst component.

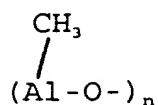
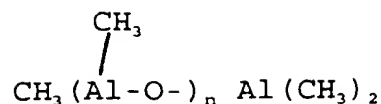
Among the magnesium halides, the chloride is the preferred compound. In the case of the most active forms of the magnesium chloride, the halo appears in place of the reflection which in the spectrum of the nonactivated magnesium chloride is situated at the interplanar distance of 2.56 Å.

The solid catalyst component c) forms, by reaction with Al-alkyl compounds a), catalysts that are suitable for use in the polymerization of $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefins, where R is hydrogen, or an alkyl radical with 1-6 carbon atoms or an aryl radical or mixtures of said olefins with each other and/or with diolefins.

The Al-alkyl compounds comprise Al-trialkyls such as Al-triethyl, Al-triisobutyl, Al-tri-n-butyl, Al-trioctyl. Also suitable for use are the linear or cyclic Al-alkyl compounds containing two or more Al atoms bonded to each other by way of O, N or S atoms.

Examples of said compounds are:





where n is a number between 1 and 20.

$\text{AlR}_2\text{OR}'$ compounds where R' is an aryl radical substituted in position 2 and/or 6, and R is an alkyl radical with 1-6 carbon atoms can also be used as well as AlR_2H compounds.

The Al-alkyl compound is used in Al/Ti ratios usually ranging from 1 to 1000.

The trialkyl compounds can also be used in a mixture with Al-alkyl halides such as AlEt_2Cl and $\text{AlEt}_{3/2}\text{Cl}_{3/2}$.

The polymerization of olefins is done according to known methods operating in liquid phase made up of one or more monomers or a solution of same in an aliphatic or aromatic hydrocarbon solvent, or in gas phase, or also by combining polymerization stages in liquid phase and in gas phase.

The (co)polymerization temperature usually ranges from 0° to 150°C ; in particular from 60° to 100°C . The operation occurs at atmospheric pressure or higher.

The catalysts can be precontacted with small quantities of olefins (prepolymerization). The prepolymerization improves the performance of the catalysts as well as the morphology of the polymers.

The prepolymerization is carried out maintaining the catalysts in suspension in a hydrocarbon solvent (hexane or heptane, for example) adding an olefin and operating at a temperature ranging from room temperature to 60°C, producing a quantity of polymer generally ranging from 0.5 to 3 times the weight of the catalyst. It can also be carried out in liquid monomer, under the temperature conditions indicated above, thus producing quantities of polymer which can reach 1000 g per g of catalyst component.

The molar ratio between the Al-alkyl compound a) and the electron-donor b) generally ranges from 5:1 to 100:1, preferably from 10:1 to 30:1; during the prepolymerization phase the variation of said ratio can be wider, ranging from 0.5:1 to 100:1.

As already indicated the catalysts find particular application in the polymerization of $\text{CH}_2=\text{CHR}$ olefins where R is an alkyl radical with 1-6 carbon atoms or an aryl radical. In particular, said catalysts are suitable for the polymerization of propylene or its copolymerization with ethylene or other α -olefins.

The catalysts of the present invention are also suited for the production of polyethylenes and copolymers of ethylene with α -olefins, such as 1-butene, 1-hexene, and 1-octene.

The following examples are given to illustrate and not

limit the invention.

Unless otherwise indicated, the percentages in the examples are expressed in weight.

The melt index L for polypropylene (MFR/L) is determined according to ASTM D1238.

In order to determine the fraction insoluble in xylene at 25°C (X.I. %), 2.5 g of polymer are dissolved while stirring in 250 ml of xylene at 135°C, and after 20 minutes it is allowed to cool to 25°C. After 30 minutes the precipitated polymer is filtered and dried at reduced pressure at 80°C until constant weight is reached.

Synthesis of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene

In a 500 ml flask, in anhydrous atmosphere, are introduced in order: 100 ml of dimethyl sulfoxide (DMSO) distilled on CaH, 8 g of paraformaldehyde (rendered anhydrous at room temperature and at a pressure of 2 torr for 8 hours) and 1.4 g of sodium ethylate dissolved in 6 ml of ethanol.

After having cooled the suspension with an ice bath (the melt temperature of the DMSO/EtOH mixture is 13°C), while maintaining the suspension under agitation, one adds, in a period of thirty seconds, 100 ml of a solution of 16 g of fluorene in DMSO.

After 3 minutes from the beginning of the addition of the solution of fluorene in DMSO, the reaction is stopped with 1.5

ml of HCl at 37%, and then it is diluted with 400 ml of water.

The mixture is saturated with NaCl, and the 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene is extracted with ethyl acetate. The organic phase is then rendered anhydrous with anhydrous Na_2SO_4 and the solvent is evaporated off. After crystallization by way of toluene one obtains 15.2 g of product (yield: 70%).

The ^1H -NMR spectrum in CDCl_3 , at 200 MHz and using TMS as internal standard, shows the following:

7.77 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.62 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.41 ppm,	triplet,	2H aromatics
7.32 ppm	triplet,	2H aromatics
3.99 ppm	douplet,	4H CH_2
0.25 ppm,	triplet,	2H OH.

Synthesis of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene

In a 100 ml flask are introduced, in nitrogen atmosphere, in order: 30 ml of tetrahydrofuran (THF), 11.3 g of 9,9-bis(hydroxymethyl)fluorene, and 31.1 ml of CH_3I .

While maintaining under agitation and operating at room temperature, one adds, in a period of 2 hours and 30 minutes, 4 g of NaH at 60% by weight in mineral oil, and the content is then allowed to react for 1 hour and 30 minutes.

By way of distillation one recovers the nonreacted CH_3I ,

and the remaining content is diluted with 100 ml of water; the resulting floating solid is filtered and dried under vacuum at 40°C. By way of ethanol crystallization one obtains 11.3 g of product (yield: 90%).

The ^1H -NMR spectrum in CDCl_3 , at 200 MHz and using TMS as internal standard, shows the following:

7.75 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.65 ppm,	douplet,	2H aromatics
7.39 ppm,	triplet,	2H aromatics
7.29 ppm	triplet,	2H aromatics
3.64 ppm	singlet,	4H CH_2
3.35 ppm,	singlet,	6H CH_3 .

Example 1

In a 500 ml cylindrical glass reactor equipped with a filtering barrier are introduced at 0°C 225 ml of TiCl_4 and, while under agitation in a period of 15 minutes, 10.1 g (54 mmoles) of microspheroidal $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ obtained as described below.

At the end of the addition, the temperature is brought to 40°C and 9 mmoles of diisobutyl phthalate are introduced.

The temperature is increased to 100°C in the course of 1 hour, and the stirring continues for an additional 2 hours. The TiCl_4 is then removed by filtration, 200 ml of TiCl_4 are added while continuing the stirring at 120°C for one more hour.

Finally, the content is filtered and washed at 60°C with n-heptane until all chlorine ions disappear from the filtrate. The catalyst component obtained in this manner contains: Ti = 3.3% by weight; diisobutyl phthalate = 8.2% by weight.

The microspheroidal $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ is prepared as follows.

48 g of anhydrous MgCl_2 , 77 g of anhydrous $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, and 830 ml of kerosene are fed, under inert gas and at ambient temperature, in a 2 liter autoclave equipped with a turbine agitator and a drawing pipe. The content is heated to 120°C while stirring thus forming the adduct between MgCl_2 and the alcohol that melts and remains mixed with the dispersing agent. The nitrogen pressure inside the autoclave is maintained at 15 atm. The drawing pipe of the autoclave is heated externally to 120°C with a heating jacket, has an inside diameter of 1 mm, and is 3 meters long from one end of the heating jacket to the other.

Then the mixture is caused to flow through the pipe at a velocity of 7m/sec ca.

At the exit of the pipe the dispersion is gathered in a 5 l flask, under agitation, containing 2.5 l of kerosene and being externally cooled by way of a jacket maintained at an initial temperature of -40°C.

The final temperature of the emulsion is 0°C.

The spherical solid product that constituted the dispersed phase of the emulsion is separated by way of settling and filtration, and then washed with heptane and dried.

All these operations are carried out in an inert gas atmosphere.

130 g of $\text{MgCl}_2 \cdot 3 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ in the form of spherical solid particles with a maximum diameter less than or equal to 50 micron, are obtained.

The alcohol is removed from the product thus obtained at temperatures that gradually increase from 50°C to 100°C in nitrogen current until the alcohol content is reduced to 2.1 moles per mole of MgCl_2 .

In a 4 liter autoclave, previously purged with gaseous propylene at 70°C for 1 hour, are introduced at ambient temperature and in propylene current 70 ml of anhydrous n-hexane containing 7 mmoles of aluminum triethyl and 0.35 mmoles of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene, and 10 mg of the solid catalyst component prepared as described above. The autoclave is closed, 1.7 Nl of hydrogen and 1.2 kg of liquid propylene are introduced; the agitator is put in motion and the temperature is increased to 70°C in a period of 5 minutes. After 2 hours at 70°C , the agitation is interrupted, the nonpolymerized monomer is removed, and the content is cooled to ambient temperature.

450 g of polypropylene is discharged from the autoclave, said polypropylene having a fraction insoluble in xylene at 25°C (X.I.) = 97.5% and a melt index MFR/L = 5.0 g/10 min. The polymer yield is 45,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Comparative Example 1

Example 1 is repeated using 8.9 mg of the solid catalyst component of Example 1, but in this case 0.35 mmoles of 2-isopropyl,2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane are used as electron-donor compound in the mixture with the aluminum triethyl (instead of the 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene). 339 g of polypropylene are obtained, said polypropylene having X.I. = 97.7% and melt index MFR/L = 5.2 g/10 min. The polymer yield is 38,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Example 2

In a 500 ml cylindrical glass reactor equipped with a filtering barrier are introduced at 0°C 225 ml of TiCl_4 and, while under agitation in a period of 15 minutes, 10.1 g (54 mmoles) of microspheroidal $\text{MgCl}_2 \cdot 2.1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH}$ obtained as described in Example 1.

At the end of the addition, the temperature is brought to 70°C and 9 mmoles of 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane are introduced.

The temperature is increased to 100°C and after 2 hours

the TiCl_4 is removed by filtration. An additional 200 ml of TiCl_4 and 9 mmoles of 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane are added; after one hour at 120°C the content is filtered again and another 200 ml of TiCl_4 are added proceeding with the treatment at 120°C for another hour; finally the content is filtered and washed at 60°C with n-heptane until all chlorine ions disappear from the filtrate. The solid catalyst component obtained in this manner contains: Ti = 3.6% by weight; 2-isobutyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane = 12.7% by weight.

Carrying out the polymerization as described in Example 1, and using 9.7 mg of the catalyst component described above, one obtains 484 g of polymer having X.I. = 99% and melt index MFR/L = 5.1 g/10 min.

The polymer yield is 50,000 g of polypropylene/g of solid catalyst component.

Example 3

Example 2 is repeated, but in this case for the preparation of the solid catalyst component one uses two aliquots equal to 9 mmoles each of 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene instead of 2-isopropyl-2-isopentyl-1,3-dimethoxypropane. The solid catalyst component thus obtained contains: Ti = 3.5% by weight; 9,9-bis(methoxymethyl)fluorene = 16.2% by weight.

Using 5.3 mg of the solid catalyst component one obtains 371 g of polypropylene having X.I. = 99.1% and MFR/L = 5.1 g/10 min.

The polymer yield is 70,000 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 2

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one uses 0.35 mmoles of 2,2-diisobutyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl.

Using 9.5 mg of solid catalyst component, one obtains 290 g of polypropylene having X.I. = 97.0% and melt index MFR/L = 5.6 g/10 min. The yield is 30,500 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 3

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one uses 0.35 mmoles of 2-isopropyl-2-isobutyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl.

Using 10 mg of solid catalyst component, one obtains 353 g of polypropylene having X.I. = 97.2% and melt index MFR/L = 4.6 g/10 min. The yield is 35,300 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 4

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one

uses 0.35 mmoles of 2-2-diisopropyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl. Using 10.2 mg of solid catalyst component, one obtains 403 g of polypropylene having X.I. = 98% and melt index MFR/L = 5.1 g/10 min. The yield is 39,500 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 5

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one uses 0.35 mmoles of 2-ethyl-2-butyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl. Using 9.8 mg of solid catalyst component, one obtains 307 g of polypropylene having X.I. = 95.2% and melt index MFR/L = 5.1 g/10 min. The yield is 31,300 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 6

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one uses 0.35 mmoles of 2,2-diphenyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl. Using 8.7 mg of solid catalyst component, one obtains 347 g of polypropylene having X.I. = 98.0% and melt index MFR/L = 3.1 g/10 min. The yield is 40,000 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 7

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one

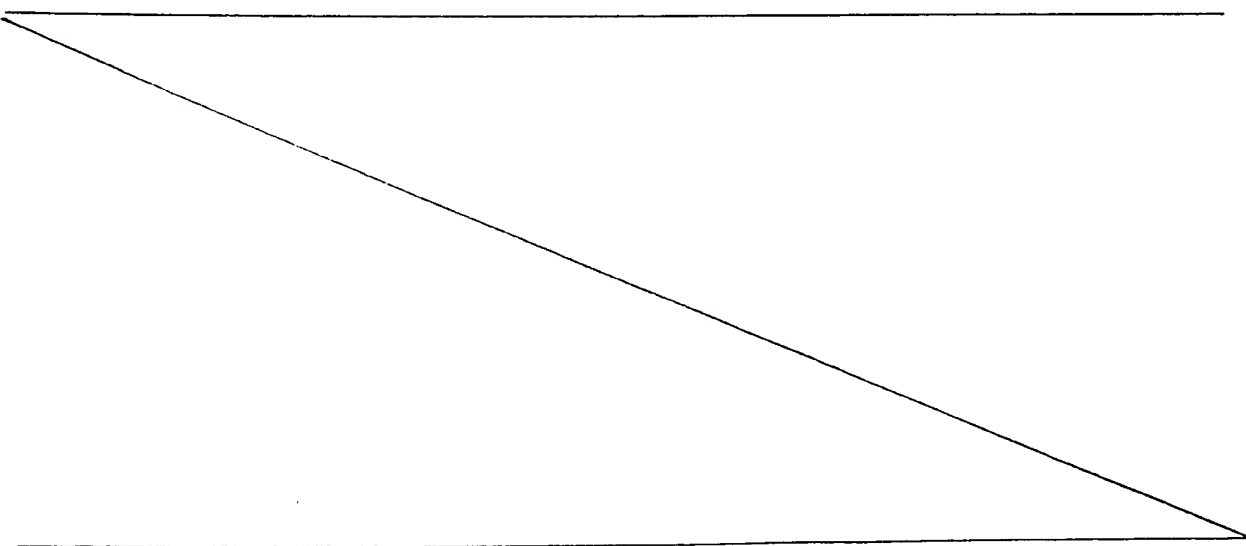
uses 0.35 mmoles of 2-isopropyl-2-cyclohexyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl.

Using 9.1 mg of solid catalyst component, one obtains 297 g of polypropylene having X.I. = 98.0% and melt index MFR/L = 3.8 g/10 min. The yield is 32,600 g of polypropylene/g of catalyst component.

Comparative Example 8

Comparative Example 1 is repeated, but in this case one uses 0.35 mmoles of 2,2-dicyclopentyl-1,3-dimethoxypropane as the electron-donor compound in mixture with the aluminum triethyl.

Using 9.6 mg of solid catalyst component, one obtains 385 g of polypropylene having X.I. = 97.9% and melt index MFR/L = 3.2 g/10 min. The yield is 40,100 g of polypropylene/g of catalyst component.

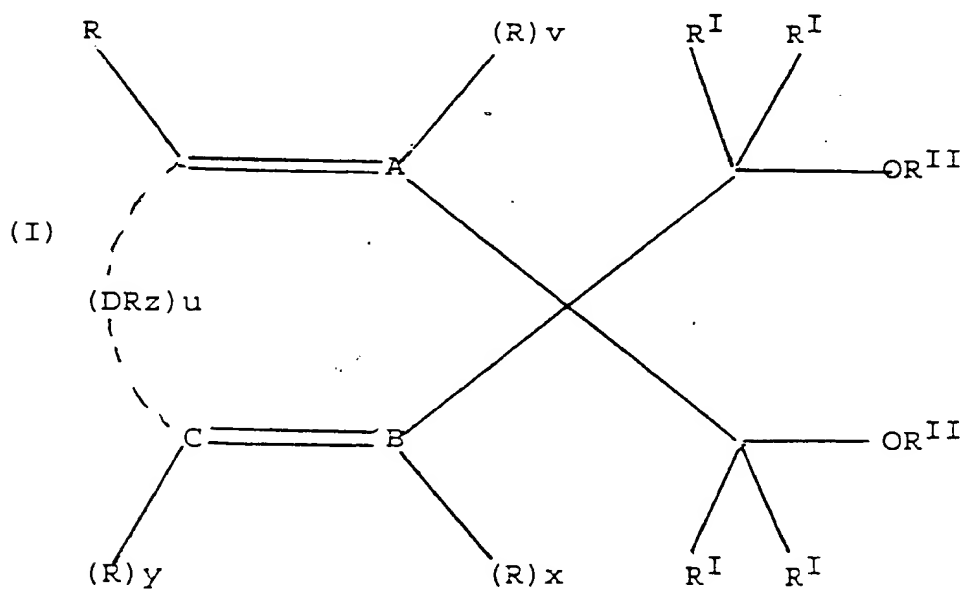


CLAIMS

1. A catalyst for the polymerization of olefins comprising the product of the reaction between:
 - a) an Al-alkyl compound;
 - b) an electron-donor compound selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure made up of 5, 6 or 7 carbon atoms, or of 5-n or 6-n' carbon atoms and respectively n nitrogen atoms and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2, and n' is 1, 2 or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic structure), and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures and substituted with one or more of the above mentioned substituents that can also be bonded to the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more

heteroatoms as substitutes of carbon or hydrogen atoms, or both;

- c) a solid catalyst component comprising a magnesium halide in active form and, supported on the same, a titanium compound containing at least one Ti-halogen bond and an electron-donor compound.
2. The catalyst of claim 1, where the substituents in the 1,3-diether b) are selected from the group consisting of linear or branched C_1 - C_{20} alkyl radicals; C_3 - C_{20} cycloalkyl; C_6 - C_{20} aryl, C_7 - C_{20} aralkyl and alkaryl radicals; Cl and F.
3. The catalyst of claim 1, where the 1,3-diether b) is selected from the compounds of formula:



where A, B, C and D are carbon atoms or heteroatoms

selected from the group consisting of N, O and S; v, x, and y are 0 or 1; u and z are either 0 or 1 or 2; provided that when $u = 0$:

- i) A, B and C are carbon atoms and v, x and y are equal to 1; or
- ii) A is a nitrogen atom, B and C are carbon atoms, v is equal to 0 and x and y are equal to 1; or
- iii) A and B are nitrogen atoms, C is a carbon atom, v and x are equal to 0 and y is equal to 1; or
- iv) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, v and x are equal to 1 and y is equal to 0;

when $u = 1$:

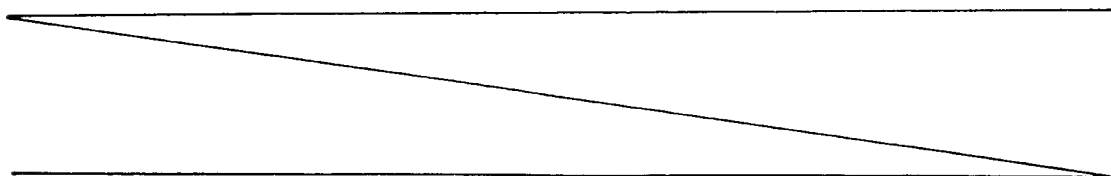
- 1) A, B, C and D are carbon atoms, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 2; or
- 2) A and B are carbon atoms, C is a nitrogen atom, D is an oxygen atom, v and x are equal to 1, y and z are equal to 0; or
- 3) A, B and C are carbon atoms, D is an oxygen, nitrogen, sulfur or silicon atom, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 0 when D is an oxygen or sulfur atom, equal to 1 when D is a nitrogen atom and equal to 2 when D is a silicon atom;

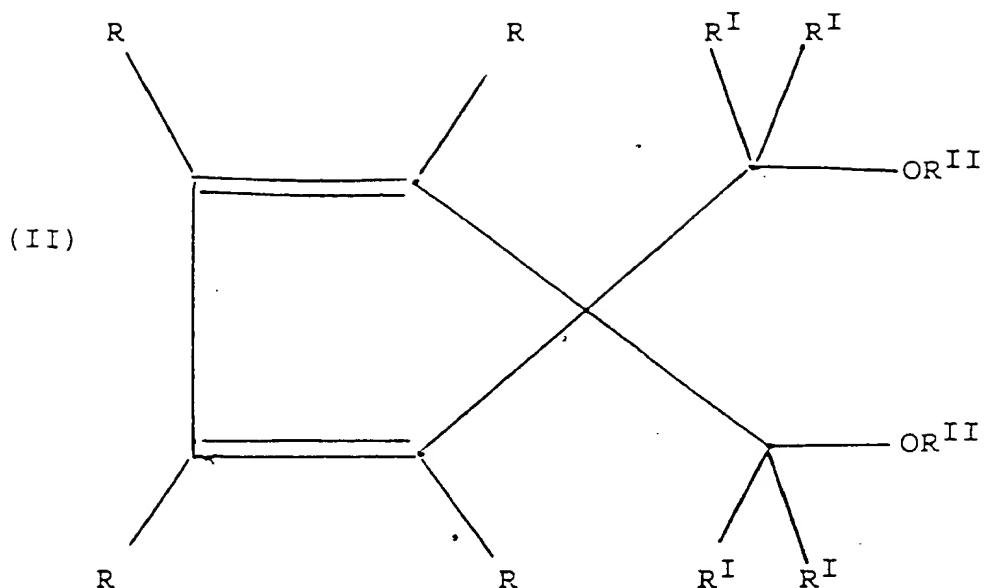
when $u = 2$:

A, B and C are carbon atoms, D represents two carbon

atoms bonded to each other by a single or double bond, v, x and y are equal to 1 and z is equal to 1 when the couple of carbon atoms D is bonded by a double bond and equal to 2 when said couple is bonded by a single bond; radicals R and R^I, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals; the R^{II} radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R^{III} radicals selected from the group consisting of halogens; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R^{III} optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

4. The catalyst of claim 3, where the 1,3-diether b) is selected from compounds of formula:





where radicals R and R^I, equal or different, are selected from the group consisting of hydrogen; halogens; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆; C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals; the R^{II} radicals, equal or different, are selected from the group consisting of C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals, and two or more of the R radicals can be bonded to each other to form condensed cyclic structures, saturated or unsaturated, optionally substituted with R^{III} radicals selected from the group consisting of halogens; C₁-C₂₀ alkyl radicals, linear or branched; C₃-C₂₀ cycloalkyl, C₆-C₂₀ aryl, C₇-C₂₀ alkaryl and aralkyl radicals; said radicals from R to R^{III} optionally containing one or more heteroatoms as substitutes for carbon or hydrogen atoms, or both.

5. The catalyst of claim 4, where the 1,3-diether b) is selected from the group consisting of:

1,1-bis(methoxymethyl)-cyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetramethylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5-tetraphenylcyclopentadiene;
1,1-bis(methoxymethyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2,3-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4,7-dimethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-4-phenyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-(3,3',3''-trifluoropropyl)indene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trimethylsilylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-trifluoromethylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclopentylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-isopropylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-cyclohexylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-tert-butyl-2-methylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-7-phenylindene;
1,1-bis(methoxymethyl)-2-phenylindene;
9,9-bis(methoxymethyl)fluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylfluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,4,5,6,7-hexafluorofluorene;
9,9-bis(methoxymethyl)-2,3-benzofluorene;

9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-dibenzofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-diisopropylfluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-dichlorofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-2,7-dicyclopentylfluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,8-difluorofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4-tetrahydrofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-1,2,3,4,5,6,7,8-octahydrofluorene;
 9,9-bis(methoxymethyl)-4-tert-butylfluorene;
 1,1-bis(α -methoxybenzyl)indene;
 1,1-bis(1'-methoxyethyl)-5,6-dichloroindene;
 9,9-bis(α -methoxybenzyl)fluorene;
 9,9-bis(1'-methoxyethyl)fluorene;
 9-(methoxymethyl)-9-(1'-methoxyethyl)-2,3,6,7-tetrafluorofluorene;
 9-methoxymethyl-9-pentoxymethylfluorene;
 9-methoxymethyl-9-ethoxymethylfluorene;
 9-methoxymethyl-9-(1'-methoxyethyl)-fluorene;

6. The catalyst of claim 3, where the 1,3-diether is selected from the group consisting of 9,9-bis(methoxymethyl)xanthene, and 9,9-bis(methoxymethyl)-2,3,6,7-tetramethylxanthene.
7. The catalyst of claim 1, where the Al-alkyl compound is an Al-trialkyl.
8. The catalyst of claim 1, where the titanium compound

supported on solid catalyst component c) is selected from the group consisting of halides and halogen alcoholates.

9. The catalyst of claim 1, where the electron-donor compound supported on solid catalyst component c) is selected from Lewis bases containing one or more electronegative groups where the electron-donor atoms are selected from the group consisting of N, O, S, P, Se, As or Sn.

10. The catalyst of claim 9, where the electron-donor compound supported on solid catalyst component c) is selected from the electron-donor compounds that can be extracted with Al-triethyl from the catalyst component c) for at least 70% in moles, the surface area (B.E.T.) of the solid product of extraction being at least 20 m²/g.

11. The catalyst of claim 10, where the electron-donor compound supported on the solid catalyst component c) is a phthalic acid ester.

12. The catalyst of claim 9, where the electron-donor compound supported on the solid catalyst component c) is selected from the ethers that contain two or more ether groups and that, under standard conditions, are complexed with anhydrous magnesium chloride for less than 60 mmoles per g of chloride and with TiCl₄, they do not undergo substitution reactions, or they only do so for less than

50% in moles.

13. The catalyst of claim 9, where the electron-donor compound supported on the solid catalyst component c) is selected from the 1,3-diethers where the carbon atom in position 2 belongs to a cyclic or polycyclic structure made up of 5, 6 or 7 carbon atoms, or 5-n or 6-n' carbon atoms and respectively n nitrogen atoms and n' heteroatoms selected from the group consisting of N, O, S and Si, where n is 1 or 2 and n' is 1, 2 or 3, said structure containing two or three unsaturations (cyclopolyenic structure) and optionally being condensed with other cyclic structures, or substituted with one or more substituents selected from the group consisting of linear or branched alkyl radicals; cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkaryl radicals and halogens, or being condensed with other cyclic structures and substituted with one or more of the above mentioned substituents that can also be bonded to the condensed cyclic structures; one or more of the above mentioned alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, or alkaryl radicals and the condensed cyclic structures optionally containing one or more

heteroatoms as substitutes of carbon or hydrogen atoms,
or both.

Milan, February 21, 1995

for HIMONT INCORPORATED

The Mandatary

Dr. Gaetano Gaverini

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.